

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 122, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
И. Ц. Гохберг. О числе решений однородного сингулярного интегрального уравнения с непрерывными коэффициентами	327
Г. М. Жислин. О спектре оператора Шредингера	331
С. Е. Карапетян. Гармонические квадрики и некоторые линейчатые поверхности конгруэнций	335
Ю. Ф. Коробейник. Об уравнении бесконечного порядка с полиномиальными коэффициентами	339
А. В. Малышев. О связи теории распределения нулей L -рядов с арифметикой тернарных квадратичных форм	343
А. М. Полосуев. Об одной задаче равномерного распределения системы функций	346
Р. Л. Фрум-Кетков. Гомологические свойства прообразов точек при отображениях многообразий, повышающих размерность	349
Ф. И. Харшиладзе. Классы насыщения для некоторых процессов суммирования	353

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Ю. А. Амензаде. Местные напряжения при изгибе круглого призматического бруса с эллиптическим несоосным отверстием	356
---	-----

ФИЗИКА

А. Балдин и П. Кабир. О возможном существовании второго нейтрального π -мезона	361
Э. Е. Вайнштейн, И. Б. Старый и Е. А. Жураковский. Тонкая структура рентгеновских K -спектров поглощения титана в карбидах	365
И. П. Иваненко. О равновесной функции углового распределения частиц в каскадном ливне	367
И. Г. Кесаев. О внутренней неустойчивости дуги с холодным катодом	371
С. Э. Фриш и Н. А. Матвеева. Исследование механизма разделения инертных газов в разряде постоянного тока	375

- Л. А. Розенберг. О зональном распределении бактерий в воде дальневосточных морей и северо-западной части Тихого океана 378

БИОФИЗИКА

- Э. Я. Граевский и М. М. Константинова. О противолучевом защитном действии веществ, блокирующих транспорт кислорода гемоглобином 381

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- А. Г. Лесник. Межатомное взаимодействие в сплавах системы железо — хром 385
Л. В. Тихонов. К вопросу об изучении тонкой кристаллической структуры по интенсивностям дифракционных линий. Чистые металлы 389

ХИМИЯ

- К. А. Андрианов и Н. В. Делазари. Синтез некоторых кремнийорганических и титанкремнийорганических соединений 393
А. И. Григорьев, А. В. Новоселова и К. Н. Семененко. Соединения оксиацетата бериллия с сернистым ангидридом 397
И. Р. Кричевский, Г. Ф. Ивановский и Е. К. Сафронов. Растворимость тетрагидрида кремния в неводных растворителях 400
А. Н. Несмеянов, Л. И. Емельянова и Л. Г. Макарова. Синтез ароматических соединений германия посредством арилдиазонийборофторидов 403
В. А. Пономаренко, Г. Я. Взенкова и Ю. П. Егоров. Алкилгерманийгидриды и алкилгерманийдейтериды 405
А. В. Топчиев и В. Л. Вайсер. Гидрогенизация некоторых несимметричных диарилэтанов 409

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- С. И. Жданов и А. Н. Фрумкин. Полярография иона тропилия 412
М. Г. Каганер. Изотерма адсорбции азота при низких давлениях 416
Н. А. Клейменов и А. Б. Налбандян. Исследование реакции низкотемпературного окисления метана, иницированной атомами кислорода, образующимися при термическом распаде озона 420
С. И. Кричмар. О масштабах структурного травления при электрохимической полировке металлов 424
О. А. Осипов и И. К. Шеломов. К вопросу о гидратации ионов в водных растворах 428
В. И. Скобелкин. О термодинамическом равновесии поверхностей сильного разрыва 431
Д. П. Тимофеев и А. А. Воскресенский. Исследование механизма внутренней диффузии методом рентгеновской диакопии 434
В. Д. Ягодовский. Изучение адсорбции паров бензола на пленках палладия 437

БИОХИМИЯ

- А. Н. Белозерский и И. Б. Наумова. О полисахаридных фракциях *Actinomyces rimosus* и *Actinomyces aureofaciens* 441

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Л. М. Гиндин, П. И. Бобиков, Э. Ф. Коуба, И. Ф. Копп, А. М. Розен, Н. А. Тер-Оганесов и Н. И. Загарская. Разделение металлов методом обменной экстракции 445

ГЕОЛОГИЯ

- М. Г. Гросвальд. Восточно-Тувинский район четвертичных вулканов 449
Е. С. Кутейников. Тектоника междуречья Оленека, Мархи, Муны и Линде 453
Ю. С. Маймин. О возрасте сумурлинской свиты на Горном Алтае 457
А. К. Матвеев и Е. Г. Мартынов. Зависимость скорости ультразвука в ископаемых углях от степени их метаморфизма 459
Л. П. Пирожников. Верхняя юра архипелага Земля Франца-Иосифа 462
Е. С. Рассказова. Континентальные каменноугольные отложения Тунгусского бассейна 465
С. И. Шевцов. О сопоставлении бийских и мосоловских отложений по фауне остракод 469

МИНЕРАЛОГИЯ

- В. И. Симонов и Н. В. Белов. Кристаллическая структура сейдозерита 473

Я. А. Бирштейн. Древнейший представитель отряда десятиногих ракообразных <i>Protoclytiopsis antiqua</i> gen. nov. sp. nov. из пермских отложений Западной Сибири	477
К. В. Миклухо-Маклай. О филогении и стратиграфическом значении палеозойских лагенид	481
В. Г. Очев. Новые данные по фауне триасовых позвоночных Оренбургского Приуралья	485
В. Е. Руженцев. О нахождении на Южном Урале рода <i>Delepinoceras</i> (отряд гониатитов)	489

ЦИТОЛОГИЯ

А. К. Рябуха. Реактивное торможение клеточного деления адреналином в эпителии роговицы крыс, лишенных надпочечников	493
---	-----

ГИСТОЛОГИЯ

Е. Г. Абрамова. Развитие щитовидной железы и гипофиза у бронзовой индейки	496
З. П. Жемкова. К вопросу о типе плаценты кошки	500
А. А. Манина. Включение и распределение метионина S^{35} в головном мозге белых крыс	504
Н. Г. Хлопин и Н. М. Чистова. Фосфатазная активность эндотелия в тканевых культурах	508

ГЕНЕТИКА

З. В. Лебедева. Влияние чужеродной пыльцы на процесс оплодотворения у кукурузы	512
В. А. Струнников. Получение двухотцовских андрогенетических гибридов у тутового шелкопряда	516

МИКРОБИОЛОГИЯ

В. И. Ушакова. Условия образования витамина B_{12} культурой <i>Bacillus megatherium</i>	520
--	-----

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. А. Соловьева. К изучению формирования и развития <i>Agropyrum repens</i> (L.) P. B.	524
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. А. Сатарова. К вопросу о превращении тиомочевины, меченной S^{35} в клубнях картофеля	526
--	-----

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

С. А. Иванова. Рост индуцированных опухолей скелетных тканей крыс в условиях разного минерального обмена	532
--	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

Page

I. Ts. Gokhberg. On the number of solutions of a homogeneous singular integral equation with continuous coefficients	327
G. M. Zhislin. On the spectrum of Schrödinger's operator	331
S. E. Karapetian. Harmonic quadrics and certain ruled surfaces of congruences	335
Yu. F. Korobeinik. On equations of infinite order with polynomial coefficients	339
A. V. Malyshev. The relationship between the theory of the distribution of L -series zeroes and the arithmetic of ternary quadratic forms	343
A. M. Polosuev. On a problem concerned with a uniform distribution of a system of functions	346
R. L. Frum-Ketkov. Homological properties of original point images in the case of manifold mappings increasing the dimension	349
F. I. Kharshiladze. Saturation classes for some summation processes	353
	323

- Yu. A. Amenzade.** Local stresses arising on bending a round prismatic rod with an elliptic non-coaxial hole 356

PHYSICS

- A. Baldin and P. Kabir.** On the possible existence of a second neutral pion . . 361
E. E. Vainstein, I. B. Stary and E. A. Zhurakovsky. The fine structure of the X-ray absorption K-spectra of titanium in carbides 365
I. P. Ivanenko. On the equilibrium function of the angular distribution of particles in a cascade shower 367
I. G. Kesaev. Internal instability of an electric arc with a cold cathode . . . 371
S. E. Frish and N. A. Matveeva. Investigation of the mechanism underlying the separation of inert gases in a d.c. discharge 375

OCEANOLOGY

- L. A. Rosenberg.** On the zonal distribution of bacteria in the waters of Far East seas and the North-Western part of the Pacific 378

BIOPHYSICS

- E. J. Graevsky and M. M. Konstantinova.** On the antiradiation protective effect of substances blocking the transportation of oxygen by haemoglobin . . 381

TECHNICAL PHYSICS

- A. G. Lesnik.** Interaction between atoms in iron — chromium alloys 385
L. V. Tikhonov. A contribution to the study of fine crystal structure on the basis of diffraction line intensities. Pure metals 389

CHEMISTRY

- K. A. Andrianov and N. V. Delazari.** The synthesis of some organosilicic and organotitaniumsiliic compounds 393
A. J. Grigoriev, A. V. Novoselova and K. N. Semenenko. Compounds of beryllium hydroxyacetate with sulphur dioxide 397
I. R. Krichevskii, G. F. Ivanovskii and E. K. Safronov. The solubility of silicon tetraiodide in non-aqueous solvents 400
A. N. Nesmeyanov, L. I. Emelianova and L. G. Makarova. The synthesis of aromatic compounds of germanium by means of aryldiazonium boron trifluorides . 403
V. A. Ponomarenko, G. J. Vzenkova and Yu. P. Egorov. Alkylgermanium hydrides and alkylgermanium deuterides 405
A. V. Topchiev and V. L. Waisser. Hydrogenation of some unsymmetrical diarylethanes 409

PHYSICAL CHEMISTRY

- S. I. Zhdanov and A. N. Frumkin.** The polarography of the tropylium ion . . 412
M. G. Kaganer. Isotherm of nitrogen adsorption at low pressures 416
N. A. Kleimenov and A. B. Nalbandian. A study of low-temperature methane-oxidation initiated by oxygen atoms formed during thermal disintegration of ozone 420
S. I. Krichmar. Scale of structure etching in the electrochemical polishing of metals 424
O. A. Osipov and I. K. Shelomov. On the hydration of ions in water solutions . 428
V. I. Skobelkin. On thermodynamic equilibrium of strong rupture surfaces . . 431
D. P. Timofeev and A. A. Voskresensky. X-ray diasopic investigation of the internal diffusion mechanism 434
V. D. Yagodovsky. A study of benzene vapour adsorption on palladium films . 437

BIOCHEMISTRY

- A. N. Belozersky and I. B. Naumova.** On the polysaccharide fractions of *Actinomyces rimosus* and *Actinomyces aureofaciens* 441

CHEMICAL TECHNOLOGY

- L. M. Gindin, P. I. Bobikov, E. F. Kouba, I. F. Kopp, A. M. Rozen, N. A. Ter-Oganesov and N. I. Zagarskaia.** Separation of metals by the exchange extraction method 445

GEOLOGY

- M. G. Groswald.** The East-Tuva region of Quaternary volcanoes 449
E. S. Kuteynikov. The tectonic geology of the region between the rivers Olenek, Markha, Muna and Linde 453
Yu. S. Maimin. On the age of the Sumurlin suite in the Altai Highland 457

	<i>Pages</i>
A. K. Matveev and E. G. Martynov. The velocity rate of ultra-sound in fossil coals, as dependent on the degree of their metamorphism	459
L. P. Pirozhnikov. The Upper Jurassic of the Franz Josef Land archipelago	462
E. S. Rasskazova. The continental coal measures of the Tunguska basin	465
S. I. Shevtsov. A correlation of Biysk and Mosolov deposits according to their Ostracoda fauna	469

MINERALOGY

V. I. Simonov and N. V. Belov. The crystal structure of seidhozerite	473
--	-----

PALEONTOLOGY

J. A. Birstein. The earliest representative of Crustacea-Decapoda: <i>Protoclytiopsis antiqua</i> gen. nov. sp. nov. from Permian deposits of West Siberia	477
K. V. Miklukho-Maklay. On the phylogenesis and the stratigraphic significance of the Paleozoic Lagenides	481
V. G. Ochev. New data bearing upon the fauna of Triassic Vertebrates of the Orenburg Near Ural region	485
V. E. Ruzhencev. The discovery of the genus <i>Delepinoceras</i> in South Urals	489

CYTOLOGY

A. K. Riabukha. Adrenalin-induced reactive inhibition of cell division in the cornea epithelium of adrenalectomized rats	493
--	-----

HISTOLOGY

E. G. Abramova. The development of the thyroid gland and the pituitary in the bronze turkey	496
Z. P. Zhemkova. A contribution to the problem of the type of feline placenta	500
A. A. Manina. Inclusion and distribution of methionine S^{35} in the brain of white rats	504
N. G. Chlopin and N. M. Chistova. Phosphatase activity of endothelium in tissue cultures	508

GENETICS

Z. V. Lebedeva. The influence of foreign pollen on the fertilization process in maize	512
V. A. Strunnikov. On bipaternal androgenetic hybrids of <i>Bombyx mori</i> L.	516

MICROBIOLOGY

V. I. Ushakova. Conditions of vitamin B_{12} production by a culture of <i>Bacillus megatherium</i>	520
---	-----

PLANT MORPHOLOGY

N. A. Solovieva. A study of the formation and development of <i>Agropyrum repens</i> (L.) P. B.	524
---	-----

PLANT PHYSIOLOGY

N. A. Satarova. On the problem of transformaton of thiourea labelled with S^{35} in potato tubers	528
---	-----

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

S. A. Ivanova. The growth of induced skeletal tissue tumours in rats under different conditions of mineral metabolism.	532
--	-----

ПОПРАВКА

В статье И. И. Огиевского «К теории дробного дифференцирования и интегрирования периодических функций, принадлежащих классу L_p , $p > 1$ », помещенной в ДАН, т. 118, № 3, 1958 г.

	Напечатано	Следует читать
Стр. 444, стр. 6 снизу	$O(1 - n^{1-\alpha})$	$O(1/n^{1-\alpha})$
Стр. 445, строка 10	$0 < 1 + \beta - \gamma < 1$	$0 < 1 + \beta + \delta - \gamma < 1$
Стр. 445, строка 18	$0 < 1 - \beta - \gamma + \delta < 1$	$0 < 1 - \beta + \gamma - \delta < 1$
Стр. 445, строка 20	$(f_\gamma)_\delta \subset \text{Lip}(1 - \beta - \gamma - \delta, p)$	$(f^\gamma)_\delta \subset \text{Lip}(1 - \beta - \gamma + \delta, p)$
Стр. 446, строка 21	$\alpha + \beta - \frac{1}{p} - \frac{p}{p'} = 1$	$\alpha + \beta - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = 1$
Стр. 446, строка 23	$f_\beta(x) \subset \text{Lip}\left(1 + \beta - \frac{1}{p} - \frac{1}{p'}, p'\right)$	$f_\beta(x) \subset \text{Lip}\left(1 + \beta - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'}, p'\right)$
Стр. 446, строка 24	$\beta = \frac{1}{p} + \frac{1}{p'}$	$\beta = \frac{1}{p} - \frac{1}{p'}$
Стр. 446, строка 26	$\alpha - \gamma - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = 0$	$\alpha - \gamma - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} > 0$

И. Ц. ГОХБЕРГ

О ЧИСЛЕ РЕШЕНИЙ ОДНОРОДНОГО СИНГУЛЯРНОГО ИНТЕГРАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ С НЕПРЕРЫВНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 19 V 1958)

1. Пусть Γ — контур, состоящий из конечного числа простых гладких замкнутых направленных кривых с непрерывной кривизной. Обозначим через $L_2(\Gamma)$ пространство комплекснозначных функций с суммируемым квадратом, заданных на Γ . Норма в $L_2(\Gamma)$ определяется равенством

$$\|\varphi\| = \left(\int_{\Gamma} |\varphi(t)|^2 |dt| \right)^{1/2}.$$

С. Г. Михлин показал ⁽¹⁾, что на сингулярные интегральные уравнения вида

$$A\varphi = a(t)\varphi(t) - \frac{b(t)}{\pi i} \int_{\Gamma} \frac{\varphi(\tau)}{\tau - t} d\tau = f(t) \quad (t \in \Gamma), \quad (1)$$

рассматриваемые в пространстве $L_2(\Gamma)$, при условиях, что: а) коэффициенты $a(t)$ и $b(t)$ являются непрерывными функциями; б) $a^2(t) - b^2(t) \neq 0$ ($t \in \Gamma$), распространяются теоремы Ф. Нетера. Эти теоремы были ранее доказаны ^(1,2) только для того случая, когда функции $a(t)$ и $b(t)$ удовлетворяют условию Гельдера и условию б).

Теоремы Ф. Нетера для уравнения (1) заключаются в том, что при выполнении условий а) и б) уравнение $A\varphi = f$ нормально разрешимо, однородные уравнения $A\varphi = 0$ и $A^*\psi = 0$ имеют конечные числа линейно независимых решений и индекс $\kappa(A)$ оператора A вычисляется по формуле*

$$\kappa(A) = \frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma} d_t \arg c(t), \quad (2)$$

где $c(t) = (a(t) + b(t))(a(t) - b(t))^{-1}$.

Отметим, что индексом оператора A называется разность $\alpha(A) - \alpha(A^*) (= \kappa(A))$, где числа $\alpha(A)$ и $\alpha(A^*)$ означают, соответственно, числа линейно независимых решений уравнений $A\varphi = 0$ и $A^*\psi = 0$.

Для случая, когда функции $a(t)$ и $b(t)$ удовлетворяют условию Гельдера и условию б), известно следующее предложение (см. ⁽²⁾ и ⁽³⁾, стр. 47).

Однородное интегральное уравнение $A\varphi = 0$ имеет точно $\kappa(A)$ линейно независимых решений при $\kappa(A) > 0$ и только тривиальное решение при $\kappa(A) \leq 0$.

Доказательство этого предложения существенно опирается на то, что в случае гильбертовых коэффициентов уравнение

$$a(t)\varphi(t) - \frac{b(t)}{\pi i} \int_{\Gamma} \frac{\varphi(\tau)}{\tau - t} d\tau = 0 \quad (3)$$

решается эффективно (², ³).

Оказывается, что в случае непрерывных коэффициентов $a(t)$ и $b(t)$ (когда, вообще говоря, нет способа эффективного решения уравнения (3)) сформулированное выше предложение остается в силе. Ниже будет приведено доказательство этого факта.

Ради простоты положим, что контур Γ ограничивает слева односвязную ограниченную область, содержащую начало координат.

Всякое решение $\varphi(t)$ уравнения (3) по формуле

$$\Phi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{\varphi(t)}{t - z} dt \quad (\varphi \in L_2(\Gamma); z \notin \Gamma) \quad (4)$$

порождает кусочно-голоморфную функцию, граничные значения которой $\Phi_+(t)$ и $\Phi_-(t)$ удовлетворяют почти всюду на Γ соотношению (задача Гильберта)

$$c(t)\Phi_-(t) = \Phi_+(t). \quad (5)$$

Обратно, всякая кусочно-голоморфная функция $\Phi(z)$ вида (4), являющаяся решением задачи Гильберта (5), обладает тем свойством, что функция $\varphi(t)$ является решением уравнения (3).

Из сказанного, в частности, следует, что число линейно независимых решений вида (4) задачи Гильберта (5) совпадает с числом линейно независимых решений уравнения (3) в классе $L_2(\Gamma)$.

Отметим два простых свойства решений задачи Гильберта (5).

1°. Если функция $\Phi(z)$ вида (4), являющаяся решением задачи Гильберта (5), имеет на бесконечности порядок $k (> 0)$, то функции

$$z^m \Phi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{t^m \varphi(t)}{t - z} dt \quad (z \notin \Gamma; m = 0, 1, \dots, k - 1)$$

являются также решениями задачи Гильберта (5).

2°. Порядок нуля на бесконечности любого решения вида (4) задачи Гильберта (5) не превосходит числа α линейно независимых решений уравнения (3).

Лемма. Пусть $n (\leq \alpha)$ — наибольший порядок на бесконечности решений вида (4) задачи Гильберта (5) и пусть решение

$$\Phi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{\varphi(t)}{t - z} dt \quad (z \notin \Gamma, \varphi \in L_2(\Gamma))$$

задача (5) имеет на бесконечности порядок n . Тогда числа n и α равны между собой, и функции

$$\varphi(t), t\varphi(t), \dots, t^{n-1}\varphi(t) \quad (\varphi \in L_2(\Gamma))$$

образуют базис множества всех решений уравнения (3).

Теорема 1. Если коэффициенты $a(t)$ и $b(t)$ являются непрерывными функциями и разность $a^2(t) - b^2(t)$ не обращается в нуль нигде на Γ , то однородное уравнение (3) имеет точно

$$\kappa(A) = \frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma} d_t \arg \frac{a(t) + b(t)}{a(t) - b(t)}$$

линейно независимых решений при $\kappa(A) > 0$ и только тривиальное решение при $\kappa(A) \leq 0$.

Доказательство. Допустим, что числа $\alpha(A)$ и $\alpha(A^*)$ одновременно отличны от нуля. Тогда уравнение

$$A_1 \chi = a_1(t) \chi(t) - \frac{b_1(t)}{\pi i} \int_{\Gamma} \frac{\chi(\tau)}{\tau - t} d\tau = 0 \quad (\chi \in L_2(\Gamma)), \quad (6)$$

где

$$a_1(t) = \frac{1}{2}(a(t)(t+1) - b(t)(t-1));$$

$$b_1(t) = \frac{1}{2}(a(t)(t-1) - b(t)(t+1)),$$

имеет $\alpha(A) + 1$ линейно независимых решений. Действительно, решение уравнения (6) приводит к задаче Гильберта

$$c_1(t) X_-(t) = X_+(t), \quad (7)$$

где $c_1(t) = tc(t)$. Следовательно, если функция $\Phi(z)$ вида (4), имеющая на бесконечности порядок $\alpha(A)$, является решением задачи (5), то функция

$$X(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{X_+(t) - t^{-1}X_-(t)}{t-z} dt \quad (z \in \bar{\Gamma})$$

является решением задачи (7) и имеет на бесконечности порядок $\alpha(A) + 1$, т. е. $\alpha(A_1) \geq \alpha(A) + 1 (\geq 2)$.

Обратно, если функция $X(z)$ вида (4), имеющая на бесконечности порядок $\alpha(A_1) (\geq 2)$, является решением задачи (7), то функция

$$\Phi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{X_+(t) - X_-(t)}{t-z} dt \quad (z \in \bar{\Gamma})$$

имеет на бесконечности порядок $\alpha(A_1) - 1$ и является решением задачи Гильберта (5), т. е. $\alpha(A) \geq \alpha(A_1) - 1$. Таким образом, $\alpha(A_1) = \alpha(A) + 1$.

Уравнение $A_1^* \psi = 0$ (см. (3), стр. 49) имеет такое же число линейно независимых решений, что и уравнение

$$a_1(t) \psi(t) + \frac{b_1(t)}{\pi i} \int_{\Gamma} \frac{\psi(\tau)}{\tau - t} d\tau = 0. \quad (8)$$

Сравнивая числа линейно независимых решений уравнения (8) и уравнения $A^* \psi = 0$ способом, указанным выше, и учитывая при этом, что $\alpha(A^*) \geq 1$, получаем

$$\alpha(A_1^*) = \alpha(A^*) - 1.$$

Стало быть, с одной стороны,

$$\kappa(A_1) = \alpha(A_1) - \alpha(A_1^*) = \alpha(A) + 1 - \alpha(A^*) + 1 = \kappa(A) + 2;$$

с другой стороны, соотношение $c_1(t) = tc(t)$ и формула (2) для вычисления индекса влекут за собой равенство $\kappa(A_1) = \kappa(A) + 1$. Таким образом, если выполняются условия теоремы, то хотя бы одно из чисел $\alpha(A)$ и $\alpha(A^*)$ равно нулю.

Если положить теперь, что $\kappa(A) > 0$, то $\alpha(A)$ является положительным числом, следовательно, $\alpha(A^*) = 0$ и $\alpha(A) = \kappa(A)$; если же $\kappa(A) < 0$, то $\alpha(A^*) > 0$ и, следовательно, $\alpha(A) = 0$. Теорема доказана.

2. Теорема 2. Пусть функция $k(t) \in L_2(-\infty, \infty)$ удовлетворяет условиям: а) преобразование Фурье $K(\lambda)$ функции $k(t)$ является непре-

ривной функцией, стремящейся к нулю при $t \rightarrow \infty$; б) $1 - K(\lambda) \neq 0$ ($-\infty < \lambda < \infty$).

Тогда уравнение

$$\varphi(t) - \int_0^{\infty} k(t-s) \varphi(s) ds = 0 \quad (0 \leq t < \infty) \quad (9)$$

имеет в пространстве $L_2(0, \infty)$ точно

$$\nu = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \arg(1 - K(\lambda))$$

линейно независимых решений при $\nu > 0$ и единственное нулевое решение при $\nu \leq 0$.

Теорема 3. Пусть ряд

$$a(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_k t^k \quad (|t| = 1)$$

равномерно сходится на единичной окружности и функция $a(t)$ не обращается в нуль нигде на единичной окружности.

Тогда система уравнений

$$\sum_{j=0}^{\infty} a_{k-j} \xi_j = 0 \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (10)$$

имеет в пространстве l_2 точно

$$\nu = -\frac{1}{2\pi} \int_{|t|=1} d_t \arg a(t)$$

линейно независимых решений при $\nu > 0$ и единственное тривиальное решение при $\nu \leq 0$.

Справедливость теорем 3 и 4 следует из теоремы 1 и связи, установленной между числами линейно независимых решений уравнений (9), (10) и числами линейно независимых решений специально подобранных сингулярных интегральных уравнений вида (3) (см. (4)).

Предложение, отличающееся от теоремы 2 лишь тем, что кроме условия б) на ядро $k(t)$ накладывается единственное условие $k(t) \in L_1(-\infty, \infty)$, доказано М. Г. Крейном в (5) для целого класса пространств $E(0, \infty)$, среди которых имеется и $L_2(0, \infty)$ (в (5) приведена подробная литература об уравнениях (9), (10)).

Аналогичное замечание можно сделать и относительно теоремы 3, являющейся дискретным аналогом теоремы 2.

Бельцкий государственный
педагогический институт

Поступило
16 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Г. Михлин, ДАН, 59, № 3, 435 (1948). ² Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, 1946. ³ С. Г. Михлин, Усп. матем. наук, 3, в. 3, 29 (1948). ⁴ И. Ц. Гохберг, Уч. зап. Кишиневск. гос. унив., 17 (физ.-матем.), 35 (1955). ⁵ М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, 13, в. 5 (1958).

Г. М. ЖИСЛИН

О СПЕКТРЕ ОПЕРАТОРА ШРЕДИНГЕРА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 19 V 1958)

§ 1. В настоящей заметке устанавливается вид спектра оператора *

$$H = - \sum_{i=1}^n a_i \Delta_i - 2a_0 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_i} + \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} + \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_j} \right) - \\ - \sum_{i=1}^n b_i \frac{1}{r_i} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n c_{ij} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1)$$

где $a_i = a_0 + a'_i$, a'_i , b_i , c_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, n$) — произвольные положительные числа; a_0 — любое неотрицательное число.

В случае $a_0 = 0$, т. е. без учета движения ядра, автором было доказано ⁽¹⁾ существование последовательности собственных значений оператора \tilde{H} ** при выполнении условий

$$b_i > \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n c_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

(где $c_{ij} = c_{ji}$ при $j < i$), которому удовлетворяют атомы с любым числом электронов и положительные ионы.

В настоящей заметке этот результат обобщается на случай $a_0 > 0$. Кроме того, устанавливается существование предельного спектра *** оператора H . Мы пользуемся обозначениями и определениями, введенными в ⁽¹⁾.

§ 2. Теорема. Существует такое число $\mu_1 < 0$, что весь предельный спектр оператора \tilde{H} состоит из всех чисел λ , $\lambda \geq \mu_1$. Кроме того, если выполняются условия (2), то все точки спектра, лежащие левее μ_1 , образуют возрастающую последовательность собственных значений $\lambda^{(p)}$, накапливающих к μ_1 , собственные функции которых ψ_p дифференцируемы любое число раз и удовлетворяют уравнению $H\psi_p = \lambda^{(p)}\psi_p$ в каждой точке пространства R_{3n} , не лежащей ни на одном из многообразий $r_i = 0$ ($i = 1, 2, \dots, n$), $r_{ij} = 0$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$; $i \neq j$).

В дальнейшем достаточно рассматривать лишь действительные функции. Пусть ψ и ϕ — произвольные действительные функции соответственно из

* К виду (1) с $a_0 > 0$ приводится оператор Шредингера для атомов и ионов, если учитывать движение их ядер.

** \tilde{H} — самосопряженное расширение H , получаемое так же, как в ⁽¹⁾.

*** Определение предельного спектра см. ⁽²⁾, стр. 391.

$W_2^1(R_{3n})$ и $W_2^1(R_{3n-3, i})$. Введем следующие обозначения:

$$L[\psi] = \sum_{j=1}^n a_j \int_{R_{3n}} |\text{grad}_j \psi|^2 d\Omega + 2a_0 \int_{R_{3n}} \sum_{\substack{l,j=1 \\ l < j}}^n (\text{grad}_l \psi, \text{grad}_j \psi) d\Omega - \\ - \sum_{j=1}^n b_j \int_{R_{3n}} \frac{|\psi|^2}{r_j} d\Omega + \sum_{\substack{l,j=1 \\ l < j}}^n c_{lj} \int_{R_{3n}} \frac{|\psi|^2}{r_{lj}} d\Omega, \quad (3)$$

где $(\text{grad}_l \psi, \text{grad}_j \psi) = \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} + \frac{\partial \psi}{\partial y_l} \frac{\partial \psi}{\partial y_j} + \frac{\partial \psi}{\partial z_l} \frac{\partial \psi}{\partial z_j}$;

$$L^i[\varphi] = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n a_j \int_{R_{3n-3, i}} |\text{grad}_j \varphi|^2 d\Omega + \\ + 2a_0 \int_{R_{3n-3, i}} \sum_{\substack{l,j=1 \\ l \neq i}}^n (\text{grad}_l \varphi, \text{grad}_j \varphi) d\Omega - \\ - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n b_j \int_{R_{3n-3, i}} \frac{|\varphi|^2}{r_j} d\Omega + \sum_{\substack{l,j=1 \\ l \neq i, l < j, j \neq i}}^n c_{lj} \int_{R_{3n-3, i}} \frac{|\varphi|^2}{r_{lj}} d\Omega; \quad (4) \\ \lambda_{3n-3, i} = \inf_{\varphi \in W_2^1(R_{2n-2, i}), \|\varphi\|=1} L^i[\varphi], \quad n > 1, \quad \lambda_{0,1} = 0.$$

Лемма. Если для полностью растекающейся последовательности $\{u_m\}$ из $W_2^1(R_{3n})$

$$\|u_m\| = 1, \quad \|u_m\|_{W_2^1(R_{3n})} < M, \quad m = 1, 2, \dots,$$

то

$$\lim L[u_m] \geq \min_{1 \leq i \leq n} \{\lambda_{3n-3, i}\}.$$

§ 3. Пусть α_k ($k=0, 1, \dots, l-1$) — l произвольных различных натуральных чисел, $1 \leq \alpha_k$, $l \leq n$;

$$H^{\alpha_0 \alpha_1 \dots \alpha_{l-1}} = - \sum_{i=1}^{n'} a_i \Delta_i - \\ - 2a_0 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} + \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} + \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_j} \right) - \sum_{i=1}^{n'} \frac{b_i}{r_i} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n c_{ij} \frac{1}{r_{ij}} *; \quad (5)$$

$R^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}} — 3(n-l)$ -мерное евклидово пространство переменных x_i, y_i, z_i , $i \neq \alpha_k$, $k=0, 1, \dots, l-1$; $R^{(\alpha_0 \dots \alpha_{l-1})} — 3l$ -мерное евклидово пространство переменных x_i, y_i, z_i , $i = \alpha_k$, $k=0, 1, \dots, l-1$. Определим пространство $\mathcal{L}_2(R^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}})$, $W_2^1(R^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}})$ по аналогии с $\mathcal{L}_2(R_{3n})$, $W_2^1(R_{3n})$.

* Здесь и далее штрих у суммы означает, что в ней отсутствуют члены с $i, j = \alpha_k$, $k=0, 1, \dots, l-1$.

Пусть ψ — произвольная функция из $W_2^1(R^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}})$,

$$\begin{aligned}
 L^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}}[\psi] &= \sum_{i=1}^n a_i \int_{R^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}}} |\operatorname{grad}_i \psi|^2 d\Omega + \\
 &+ 2a_0 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n \int_{R^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}}} (\operatorname{grad}_i \psi, \operatorname{grad}_j \psi) d\Omega - \sum_{i=1}^n b_i \int_{R^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}}} \frac{|\psi|^2}{r_{i,j}} d\Omega + \\
 &+ \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n c_{ij} \int_{R^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}}} \frac{|\psi|^2}{r_{ij}} d\Omega; \\
 Q^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}} &\neq \{\psi, \psi \in W_2^1(R^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}}), \|\psi\|_{\mathcal{L}_2(R^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}})} = 1\}; \\
 \lambda_{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}} &= \inf_{\psi \in Q^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}}} L^{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}}[\psi]; \quad \mu_l = \min \{\lambda_{\alpha_0 \dots \alpha_{l-1}}\}; \\
 l &= 1, 2, \dots, n-1; \quad \mu_n = 0.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Докажем, что μ_1 есть число, о существовании которого говорится в теореме.

Пусть ν — произвольная точка предельного спектра \tilde{H} . Покажем, что $\nu \geq \mu_1$. Пусть E_λ — спектральная функция оператора \tilde{H} ; $\sigma_{\nu, \varepsilon}$ — пространство, на которое проектируются оператором $E_{\nu+\varepsilon} - E_{\nu-\varepsilon}$ функции из $\mathcal{L}_2(R_{3n})$. Для произвольной последовательности $\{\varepsilon_k\}$, $\varepsilon_k > 0$, $\varepsilon_k \xrightarrow{k \rightarrow \infty} 0$, можно указать ортонормированную последовательность функций $\{\psi_{\varepsilon_k}\}$ так, что $\psi_{\varepsilon_k} \in \sigma_{\nu, \varepsilon_k}$ ((²), стр. 391—392). Очевидно, $\psi_{\varepsilon_k} \in D_{\tilde{H}} \subset W_2^1(R_{3n})$ и

$$\lim_{k \rightarrow \infty} L[\psi_{\varepsilon_k}] = \lim_{k \rightarrow \infty} (\tilde{H} \psi_{\varepsilon_k}, \psi_{\varepsilon_k}) = \nu. \tag{7}$$

Отсюда вытекает, что $\|\operatorname{grad} \psi_{\varepsilon_k}\| < M$, $k = 1, 2, \dots$. В силу леммы и (⁴)

$$\liminf L[\psi_{\varepsilon_k}] \geq \mu_1. \tag{8}$$

Из (7) и (8) следует требуемое неравенство $\nu \geq \mu_1$.

Чтобы доказать, что любое фиксированное число ν , $\nu \geq \mu_1$, является точкой предельного спектра оператора \tilde{H} , достаточно ((²), стр. 392—393) указать последовательность функций $\{F_m\}$ так, что

$$\begin{aligned}
 a) \quad &F_m \in D_{\tilde{H}}; \\
 b) \quad &\|F_m\| = 1; \\
 c) \quad &F_m \xrightarrow{\text{слабо}} 0 \text{ в } \mathcal{L}_2(R_{3n}); \\
 d) \quad &\|\tilde{H}F_m - \nu F_m\| \xrightarrow{m \rightarrow \infty} 0.
 \end{aligned} \tag{9}$$

Мы построим последовательность $\{F_m\}$ для оператора \tilde{H} вида (1) при $\alpha_0 = 0$.

Можно показать, что $\mu_n > \mu_{n-1} \geq \dots \geq \mu_1$. Пусть μ_s — наименьшее из чисел μ_k ($1 \leq k \leq n-1$), для которых выполняется

$$\mu_k < \mu_{k+1} \tag{10}$$

и $\mu_s = \lambda_{i_0 \dots i_{s-1}}$, где i_0, i_1, \dots, i_{s-1} — некоторые фиксированные числа. Из (10) следует, что $\lambda_{i_0 \dots i_{s-1}} < \lambda_{i_0 \dots i_{s-1} i_s}$ для любого i_s ($1 \leq i_s \leq n$, $i_s \neq i_\alpha$, $\alpha = 0, 1, \dots, s-1$). Отсюда, используя лемму настоящей заметки и обоб-

шая лемму 2 из (1), получим, что $\lambda_{i_0 \dots i_{s-1}}$ — наименьшее собственное значение оператора $\tilde{H}^{i_0 \dots i_{s-1}}$ *; пусть $\theta(x_i, y_i, z_i)$, $i = 1, 2, \dots, n$; $i \neq i_\alpha$, $\alpha = 0, 1, \dots, s-1$, — соответствующая собственная функция. Рассмотрим оператор $H_3 = -a_{i_0} \Delta_{i_0} - b_{i_0} \frac{1}{r_{i_0}}$. Он имеет предельный спектр, заполняющий весь луч $[0, +\infty)$ (5). Поэтому (4) для каждого числа ν , $\nu \geq \mu_1$, существует полностью растекающаяся последовательность функций f_m , для которой:

$$a) f_m \in C_2(R^{(i_0)})^{**};$$

$$b) \|f_m\|_{\mathcal{L}_2(R^{(i_0)})} = 1;$$

$$c) \|H_3 f_m - (\nu - \mu_1) f_m\|_{\mathcal{L}_2(R^{(i_0)})} \xrightarrow{m \rightarrow \infty} 0.$$

Пусть $g(x_p, y_p, z_p)$, $p = i_1, i_2, \dots, i_{s-1}$, — произвольная финитная дважды непрерывно дифференцируемая в $R^{(i_1, \dots, i_{s-1})}$ функция, $\|g\|_{\mathcal{L}_2(R^{(i_1, \dots, i_{s-1})})} = 1$, $g_m(x_p, y_p, z_p) = m^{-s/2(s-1)} g(m^{-1}x_p, m^{-1}y_p, m^{-1}z_p)$, $m = 1, 2, \dots$. Положим $F_m = \theta f_m g_m$, $m = 1, 2, \dots$. Используя свойства θ , $\{f_m\}$ и $\{g_m\}$, можно показать, что функции F_m удовлетворяют соотношениям (9). Первая часть теоремы доказана.

Доказательство второй части теоремы проводится с использованием леммы так же, как доказательство основной теоремы в (1).

Автор выражает благодарность проф. А. Г. Сигалову, руководившему выполнением настоящей работы, за многочисленные советы и указания.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
16 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. М. Ж и с л и н, ДАН, **117**, 931 (1957). ² Ф. Р и с с, Б. Секефальви-Надь, Лекции по функциональному анализу, М., 1954. ³ Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, **1**, М.—Л., 1951. ⁴ Э. Э. Ш н о л ь, Матем. сборн., **42**, 273 (1957). ⁵ И. М. Г л а з м а н, ДАН, **80**, 153 (1951).

* $\tilde{H}^{i_0 \dots i_{s-1}}$ — самосопряженное расширение оператора $H^{i_0 \dots i_{s-1}}$.

** $C_2(R^{(i_0)})$ — пространство дважды непрерывно дифференцируемых в $R^{(i_0)}$ функций, принадлежащих $\mathcal{L}_2(R^{(i_0)})$ вместе со всеми своими производными до 2-го порядка включительно.

С. Е. КАРАПЕТЯН

ГАРМОНИЧЕСКИЕ КВАДРИКИ И НЕКОТОРЫЕ ЛИНЕЙЧАТЫЕ ПОВЕРХНОСТИ КОНГРУЭНЦИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 25 IV 1958)

1. В настоящей заметке рассматриваются конгруэнции, гармонические линейчатые поверхности которых образуют квадрики, и в связи с этим доказывается несколько теорем. Рассматривается также несколько новых линейчатых поверхностей конгруэнций. В работе применен метод внешних форм Картана ⁽¹⁾.

2. Инфинитезимальное перемещение тетраэдра $\{A_i\}$ определяется уравнениями $dA_i = \omega_i^k A_k$ ($i, k = 1, 2, 3, 4$), где $D\omega_i^k = [\omega_i^j \omega_j^k]$. Тетраэдр 1-го порядка определяется дифференциальными уравнениями $\omega_1^4 = 0$, $\omega_2^3 = 0$. Для дифференциальной окрестности до 5-го порядка получаются следующие формулы (подробности об этих формулах см. ⁽²⁾, стр. 344—349):

$$\begin{aligned} \omega_3^4 &= \alpha\omega_1^3 - \beta\omega_2^4, & \omega_1^2 &= \beta\omega_1^3 + \gamma\omega_2^4, \\ \Delta\alpha &= \alpha_1\omega_1^3 - \beta_1\omega_2^4, & \Delta\beta &= \alpha\beta_1\omega_1^3 + \gamma\beta_2\omega_2^4, & \Delta\gamma &= \beta_2\omega_1^3 + \gamma_2\omega_2^4, \\ \Delta\alpha_1 &= \alpha_{11}\omega_1^3 - \beta_{11}\omega_2^4, & \Delta\beta_1 &= \beta_{11}\omega_1^3 + \gamma_{12}\omega_2^4, \\ \Delta\beta_2 &= \alpha\beta_{12}\omega_1^3 + \beta_{22}\omega_2^4, & \Delta\gamma_2 &= \beta_{22}\omega_1^3 + \gamma_{22}\omega_2^4 \end{aligned} \quad (A)$$

и формулы, полученные из этих заменой указателей: 1 на 2; 3 на 4 и добавлением штрихов при коэффициентах α, β, γ с любыми указателями.

3. Условия, которым должны удовлетворять данная конгруэнция и ее линейчатые поверхности $\omega_2^4 = \lambda\omega_1^3$ для того, чтобы последние были квадриками, записываются в виде:

$$\begin{aligned} {}^{3/2}(\lambda_1 + \lambda\lambda_2)(\alpha'\lambda^2 + \gamma') - \gamma'\gamma'_1 + \alpha'\alpha'_2\lambda^3 - 3\lambda(\gamma'\beta_1 + \lambda\alpha'\beta'_2) &= 0, \\ {}^{3/2}(\lambda_1 + \lambda\lambda_2)(\gamma\lambda^2 + \alpha) - \alpha\alpha_1 + \gamma\gamma_2\lambda^3 + 3\lambda(\alpha\beta_1 + \lambda\gamma\beta_2) &= 0, \\ \lambda(\lambda_{11} + \lambda\lambda_{12}) + \lambda^2(\lambda_{21} + \lambda\lambda_{22}) + {}^{1/2}\lambda(\lambda^2\lambda_2^2 - \lambda_1^2) + \\ + (\gamma\lambda^2 + \alpha)(\lambda^2\alpha' - 2\lambda\beta' - \gamma') + (\alpha'\lambda^2 + \gamma')(\lambda^2\gamma + 2\lambda\beta - \alpha) &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} d \ln \lambda + \omega_1^1 + \omega_4^4 - \omega_2^2 - \omega_3^3 &= \lambda_1\omega_1^3 + \lambda_2\omega_2^4, \\ d\lambda_1 + \lambda_1(\omega_1^1 - \omega_3^3) + 2\omega_3^1 &= \lambda_{11}\omega_1^3 + \lambda_{12}\omega_2^4, \\ d\lambda_2 + \lambda_2(\omega_2^2 - \omega_4^4) - 2\omega_4^2 &= \lambda_{21}\omega_1^3 + \lambda_{22}\omega_2^4. \end{aligned} \quad (2)$$

Гармонические линейчатые поверхности первой и второй фокальных поверхностей конгруэнции записываются соответственно уравнениями ⁽³⁻⁵⁾

$$\alpha(\omega_1^3)^2 - \gamma(\omega_2^4)^2 = 0, \quad \alpha'(\omega_2^4)^2 - \gamma'(\omega_1^3)^2 = 0.$$

Для гармонических линейчатых поверхностей первой фокальной поверхности

$$\lambda = \varepsilon \sqrt{\alpha/\gamma} \quad (\varepsilon = \pm 1). \quad (3)$$

Дифференцируя уравнение (3), в силу (А) и (2) получим

$$2\lambda_1 = \alpha_1 - \beta_2, \quad -2\lambda_2 = \beta_1 + \gamma_2. \quad (4)$$

Новое дифференцирование системы (4) с помощью (А) и (2) приводит к уравнениям

$$\begin{aligned} 2\lambda_{11} &= \alpha_{11} - \alpha\beta_{12}, & 2\lambda_{12} &= 3\alpha\alpha' + \gamma\gamma' - \beta_{11} - \beta_{22} - 4\beta\beta', \\ 2\lambda_{12} &= 4\beta\beta' - \alpha\alpha' - 3\gamma\gamma' - \beta_{11} - \beta_{22}, & 2\lambda_{22} &= -\gamma_{22} - \gamma\beta_{12}. \end{aligned} \quad (5)$$

Если обе гармонические линейчатые поверхности первой фокальной поверхности (A_1) являются квадрами, то полученные значения для λ , λ_1 , λ_2 , λ_{12} , λ_{21} , λ_{11} , λ_{22} независимо от ε должны удовлетворять системе (1), и тогда получим

$$\begin{aligned} \alpha_1 + 3\beta_2 &= 0, & \gamma_2 - 3\beta_1 &= 0, & \alpha'_2 + 3\beta'_1 &= 0, & \gamma'_1 - 3\beta'_2 &= 0, \\ \alpha\alpha' - \gamma\gamma' &= 0, & \beta_1 + \beta'_1 &= 0, & \beta_2 + \beta'_2 &= 0, & \beta_{12} + \beta' &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Инвариантные уравнения (6) и характеризуют нашу конгруэнцию. Последовательность Лапласа, порожденная этой конгруэнцией, называется конфигурацией L . Эта конфигурация обладает следующими свойствами:

1) Последовательность Лапласа замыкается через четвертый шаг и является последовательностью R ⁽⁶⁾.

2) Все фокальные поверхности этой последовательности являются квадрами, и фокальные поверхности, находящиеся в противоположных вершинах последовательности, совпадают.

3) Все четыре конгруэнции последовательности равноправны.

4) Две диагонали последовательности описывают одну линейную конгруэнцию.

5) Две гармонические линейчатые поверхности одной конгруэнции конфигурации L совпадают с гармоническими линейчатыми поверхностями остальных конгруэнций последовательности.

Все эти результаты позволяют сформулировать ряд теорем.

Теорема 1. *Обе гармонические линейчатые поверхности одной фокальной поверхности являются квадрами тогда и только тогда, когда эта конгруэнция порождает конфигурацию L .*

Теорема 2. *Две гармонические квадрами одной конгруэнции конфигурации L одновременно являются гармоническими квадрами и для остальных конгруэнций конфигурации.*

Если обе асимптотические линейчатые поверхности одной фокальной поверхности конгруэнции являются квадрами, то последовательность Лапласа, порожденная этой конгруэнцией, есть последовательность R , все фокальные поверхности и асимптотические линейчатые поверхности каждой конгруэнции последовательности также являются квадрами. Эта последовательность может не замыкаться через четвертый шаг, следовательно, конфигурация L есть частный случай этой последовательности (когда $\beta_{12} + \beta' = 0$). Это обстоятельство позволяет высказать теорему 3.

Теорема 3. *Если обе гармонические линейчатые поверхности данной фокальной поверхности конгруэнции являются квадрами, то все асимптотические линейчатые поверхности этой конгруэнции также являются квадрами.*

Обратная теорема неверна, но, очевидно, верна следующая теорема:

Теорема 4. *Если обе асимптотические линейчатые поверхности одной фокальной поверхности конгруэнции являются квадрами и последо-*

вательность R , порождаемая этой конгруэнцией, замыкается через четвертый шаг, то гармонические линейчатые поверхности этой конгруэнции также являются квадрами.

Итак, через луч каждой конгруэнции конфигурации L проходят четыре демиквадрики, принадлежащие этой конфигурации: две асимптотические и две гармонические линейчатые поверхности. Из этих двух пар всегда одна пара (либо первая, либо вторая) действительная, а другая мнимая.

4. Кроме асимптотических и гармонических линейчатых поверхностей конгруэнции имеют бесконечно много других замечательных линейчатых поверхностей. Выясним геометрические значения этих линейчатых поверхностей.

В заметке ⁽³⁾ было получено уравнение квадраки Ли линейчатой поверхности $(\omega_2^4 = \lambda \omega_1^3)$ конгруэнции. Оно имеет вид

$$2\lambda(x^1x^4 - \lambda x^2x^3) - \lambda(\lambda_1 + \lambda\lambda_2)x^3x^4 + (\lambda^2\alpha' - 2\lambda\beta' - \gamma')x^4x^4 + \lambda(\lambda^2\gamma + 2\lambda\beta - \alpha)x^3x^3 = 0. \quad (7)$$

Касательная плоскость фокальной поверхности (A_1) пересекается с поверхностью (7) по двум образующим $x_4 = 0$, $x_3 = 0$ и

$$x_4 = 0, \quad -2\lambda x^2 + (\lambda^2\gamma + 2\lambda\beta - \alpha)x^3 = 0. \quad (8)$$

Выберем λ так, чтобы образующая (8) была касательной к гармоническим линиям $\omega_2^4 = \varepsilon \sqrt{\frac{\alpha}{\gamma}} \omega_1^3$ фокальной поверхности (A_1) . Так как касательная к гармоническим линиям пересекается с ребром (A_2A_3) в точке $(\beta + \varepsilon\sqrt{\alpha\gamma})A_2 + A_3$, то образующая (8) тоже пройдет через эту точку тогда и только тогда, когда

$$\lambda = \sqrt{\frac{\alpha}{\gamma}}(\varepsilon + \varepsilon_1\sqrt{2}), \quad \varepsilon_1 = \pm 1, \quad \varepsilon = \pm 1. \quad (9)$$

Таким образом, с каждой гармонической линейчатой поверхностью $\omega_2^4 = \varepsilon \sqrt{\frac{\alpha}{\gamma}} \omega_1^3$ связываются две новые линейчатые поверхности

$$\omega_2^4 = \sqrt{\frac{\alpha}{\gamma}}(\varepsilon + \varepsilon_1\sqrt{2})\omega_1^3.$$

В дальнейшем гармонические линейчатые поверхности мы обозначим через G , новые линейчатые поверхности — через G_1 . Аналогичные линейчатые поверхности для фокальной поверхности (A_2) обозначим теми же символами со штрихами.

Теперь выберем λ так, чтобы образующая (8) была касательной к сети G_1 . Так как касательная сети G пересекается с ребром A_2A_3 в точке $[\beta + (\varepsilon + \varepsilon_1\sqrt{2})\sqrt{\alpha\gamma}]A_2 + A_3$, то эта точка будет лежать на прямой (8) тогда и только тогда, когда

$$\lambda = \sqrt{\frac{\alpha}{\gamma}}(\varepsilon + \varepsilon_1\sqrt{2} + 4\varepsilon_2 + 2\varepsilon\varepsilon_1\varepsilon_2\sqrt{2}), \quad \varepsilon = \pm 1, \quad \varepsilon_1 = \pm 1, \quad \varepsilon_2 = \pm 1. \quad (10)$$

Линейчатые поверхности, соответствующие этим линиям, мы обозначим через G_2 . Продолжая этот процесс, мы будем получать все новые и новые линейчатые поверхности конгруэнции G_3, G_4, \dots . Каждое G_i содержит в себе 2^{i+1} новых линейчатых поверхностей. Очевидно, что в W конгруэнции все линейчатые поверхности G_i совпадают с линейчатыми поверхностями G'_i для любого номера i .

Известно, что сеть G на фокальной поверхности (A_1) есть сопряженная сеть. Мы здесь докажем, что линии G_1 образованы из двух сопряженных сетей.

Для доказательства выберем третью вершину координатного тетраэдра на второй касательной фокальной сети (A_i). Этот выбор характеризуется уравнением (см. (2), стр. 360) $\beta = 0$. Касательные к линиям G_1 пересекают ребро A_2A_3 в четырех точках

$$M_\varepsilon = (\varepsilon + \sqrt{2})\sqrt{\alpha\gamma}A_2 + A_3, \quad N_\varepsilon = (\varepsilon - \sqrt{2})\sqrt{\alpha\gamma}A_2 + A_3 \quad (\varepsilon = \pm 1).$$

Касательные к асимптотическим линиям фокальной поверхности пересекают ребро A_2A_3 в двух точках:

$$A = \sqrt{-\alpha\gamma}A_2 + A_3, \quad B = -\sqrt{-\alpha\gamma}A_2 + A_3. \quad (10')$$

Сложное отношение четырех точек $M_\varepsilon, N_\varepsilon, A, B$ напишется в виде

$$(M_\varepsilon, N_\varepsilon, A, B) = \frac{\sqrt{-1-\varepsilon-\sqrt{2}}}{\varepsilon-\sqrt{2}-\sqrt{-1}} \frac{\varepsilon-\sqrt{2}+\sqrt{-1}}{\sqrt{-1-\varepsilon-\sqrt{2}}} = -1,$$

т. е. эти точки составляют гармоническую четверку независимо от ε , что и нужно было доказать.

Теперь докажем, что каждое семейство линий G_i на фокальной поверхности A_1 образовано из 2^i сопряженных сетей.

Эта теорема будет очевидна, если мы докажем следующую теорему:

Существуют две линейчатые поверхности, квадрики Ли которых пересекаются с данной фокальной плоскостью по заранее данной прямой. Две линии на этой фокальной поверхности, соответствующие этим линейчатым поверхностям, сопряжены друг другу.

Действительно, пусть на первой касательной плоскости имеем произвольную прямую, определяемую двумя точками A_1 и $(\beta + \alpha\gamma)A_2 + A_3$, где a — произвольно заданная величина. Образующая (8) совпадает с этой прямой тогда и только тогда, когда

$$\lambda^2\gamma - 2\alpha\gamma\lambda - \alpha = 0, \quad (11)$$

т. е. мы получили квадратное уравнение относительно λ , следовательно, первая часть теоремы доказана. Касательные к линиям $\omega_2^4 = \lambda_1\omega_1^3$ и $\omega_2^4 = \lambda_2\omega_1^3$ (λ_1, λ_2 — корни уравнения (11)) пересекаются с ребром A_2A_3 в точках (при $\beta = 0$)

$$M = \gamma\left(a + \sqrt{a^2 + \frac{\alpha}{\gamma}}\right)A_2 + A_3, \quad N = \gamma\left(a - \sqrt{a^2 + \frac{\alpha}{\gamma}}\right)A_2 + A_3.$$

Эти две точки с двумя точками A и B (10') асимптотических касательных составляют гармоническую четверку, т. е. две линии $\omega_2^4 = \lambda_1\omega_1^3$ и $\omega_2^4 = \lambda_2\omega_1^3$ на поверхности A_1 образуют сопряженную сеть.

Вопрос о том, когда линейчатые поверхности G_i являются квадриками, остается открытым.

Армянский государственный педагогический институт
им. Х. Абовяна

Поступило
10 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. П. Фиников, Метод внешних форм Картана, 1948. ² С. П. Фиников, Теория конгруэнций, 1950. ³ С. Е. Карапетян, ДАН, 117, № 2 (1957). ⁴ С. Е. Карапетян, Научн. докл. высш. школы, сер. физ.-матем., № 1 (1958). ⁵ С. Е. Карапетян, Научн. докл. высш. школы, сер. физ.-матем., № 2 (1958). ⁶ С. П. Фиников, Проективно-дифференциальная геометрия, 1937.

Ю. Ф. КОРОБЕЙНИК

ОБ УРАВНЕНИИ БЕСКОНЕЧНОГО ПОРЯДКА С ПОЛИНОМИАЛЬНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 24 IV 1958)

До последнего времени дифференциальное уравнение бесконечного порядка с постоянными коэффициентами

$$a_0 y + a_1 y' + a_2 y'' + \dots = f(x) \quad (1)$$

изучалось в предположении, что характеристическая функция $a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots$ аналитична в некотором круге с центром в начале координат. В работе (1) впервые был рассмотрен случай быстро растущих коэффициентов, когда характеристическая функция не существует.

Уравнение с полиномиальными коэффициентами

$$P_0(x) y + P_1(x) y' + P_2(x) y'' + \dots = f(x) \quad (2)$$

исследовалось различными авторами. В последние годы оно изучалось в работах (2-4) при двух обязательных предположениях: а) степени полиномов

$P_i = \sum_{k=0}^{p_i} a_i^k x^k$ ограничены одним и тем же числом $p_i \leq p$; б) характеристические функции $\omega_k(x) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i^k x^i$, $k = 0, 1, \dots, p$, аналитичны в некотором

круге с центром в начале координат.

В настоящей заметке устанавливается существование и единственность (в определенном классе аналитических функций) решения уравнения (2) без этих предположений. Кроме того, дается метод приближенного решения уравнения (2) и указывается граница погрешности при замене точного решения приближенным. Метод доказательств основан на теории бесконечных систем линейных алгебраических уравнений (5).

§ 1. Определение. Уравнение (2) назовем регулярным, если: 1) $P_0(x) \equiv a_0 \neq 0$; 2) $P_i(x)$ — многочлен степени не выше $i-1$, $i = 1, 2, \dots$; 3) $f(x)$ — целая функция. Целую функцию $y(x)$ будем считать решением регулярного уравнения в области Q , содержащей начало координат, если ряд $\sum_{k=0}^{\infty} P_k(x) y^{(k)}$ равномерно сходится внутри Q и сумма его равна $f(x)$. Регулярное уравнение можно всегда привести к такому каноническому виду:

$$y + \sum_{k=1}^{\infty} P_k(x) y^{(k)} = f(x), \quad P_k(x) = \sum_{s=0}^{k-1} a_k^s x^s. \quad (3)$$

Лемма. Пусть $\{A_k^s\}$, $s = 0, 1, \dots, k-1$, $k = 1, 2, \dots$, — какая-нибудь последовательность, мажорирующая $\{A_k^s\}$. Тогда можно указать последовательность положительных чисел $A(A_0, A_1, \dots)$, которая удовлетворяет условиям:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{A_k} \sum_{m=1}^{k-1} m! A_m \sum_{s=0}^m \frac{A_{k-m+s}^s}{(m-s)!} < 1, \quad \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{\sum_{m=0}^{k-1} A_m}{A_k} < \infty, \quad \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{A_k^0}{A_k} < \infty. \quad (4)$$

Уравнение (3) удобно рассматривать в особом подклассе целых функций. Именно, пусть $A(A_0, A_1, \dots)$ — какая-нибудь последовательность положительных чисел. Обозначим через K_A множество целых функций та-

ких, что $\sum_{k=0}^{\infty} |f^{(k)}(0)| A_k < \infty$.

Теорема 1. Пусть $A(A_0, A_1, \dots)$ — произвольная последовательность положительных чисел, удовлетворяющая условиям (4). Тогда при любой правой части $f(x)$ из K_A уравнение (3) имеет единственное решение в классе K_A . Это решение удовлетворяет уравнению в любой ограниченной области. Если $y(x)$ — решение уравнения (3) из K_A , то

$$\sum_{k=0}^{\infty} |y^{(k)}(0)| A_k \leq D \sum_{k=0}^{\infty} |f^{(k)}(0)| A_k,$$

где D — константа, которая не зависит от $f(x)$, $y(x)$.

Для приближенного решения уравнения (3) можно воспользоваться методом «урезания». Именно, обыкновенное уравнение

$$y + P_1(x)y' + P_2(x)y'' + \dots + P_n(x)y^{(n)} = f_n(x) = \sum_{k=0}^n \frac{f^{(k)}(0)}{k!} x^k \quad (5)$$

имеет одно и только одно полиномиальное решение y_n (степень y_n равна степени f_n).

Теорема 2. Если числа $\{A_k\}$ удовлетворяют условиям (4), $f(x) \in K_A$ и $y(x)$ — соответствующее решение из K_A , то $y_n(x) \rightarrow y(x)$ равномерно в каждой ограниченной области. Более того, в любой такой области равномерно стремится к нулю выражение $\sum_{k=0}^n A_k |y^{(k)}(x) - y_n^{(k)}(x)|$. Порядок приближения характеризуется неравенством

$$\sum_{k=0}^n A_k |y^{(k)}(0) - y_n^{(k)}(0)| \leq d \sum_{k=n+1}^{\infty} A_k |f^{(k)}(0)|,$$

где d — константа той же природы, что и D (в теореме 1).

Теорема 3. При выполнении условий теоремы 2 имеет место представление

$$y(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(0)}{k!} z_k(x), \quad (6)$$

где $z_n(x)$ — полиномиальное решение уравнения

$$y + \sum_{k=1}^n P_k(x)y^{(k)} = x^n, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Ряд (6) равномерно сходится в любой ограниченной области, причем

$$\sup_{|x| \leq R} \left| y(x) - \sum_{k=0}^n \frac{f^{(k)}(0)}{k!} z_k(x) \right| \leq B_R \sum_{k=n+1}^{\infty} A_k |f^{(k)}(0)|.$$

§ 2. Рассмотрим некоторые следствия из теорем 1—3.

1. Обозначим через M_ε подкласс целых функций $g(x)$ нулевого рода, удовлетворяющих условию

$$\|g\|_\varepsilon = \sum_{k=0}^{\infty} |g^{(k)}(0)| (k!)^{k\varepsilon} < \infty, \quad \varepsilon > 0.$$

Теорема 4. Предположим, что каждый полином $P_m(x)$ имеет мажоранту вида $AR^m e^{cx}$, т. е. $|a_m^s| \leq AR^m c^s / s!$ для всех m и s . Тогда при любой правой части $f(x)$ из M_ε существует единственное в M_ε решение уравнения (3). При этом

$$\begin{aligned} \|y\|_\varepsilon &\leq D_1 \|f\|_\varepsilon, \\ \sum_{k=0}^n (k!)^{k\varepsilon} |y^{(k)}(0) - y_n^{(k)}(0)| &\leq D_2 \sum_{k=n+1}^{\infty} (k!)^{k\varepsilon} |f^{(k)}(0)|, \end{aligned}$$

где константы D_i не зависят от f и y .

2. Предположим, что все полиномы P_i , начиная с $(p+1)$ -го, не выше p -й степени ($p \geq 0$). Тогда уравнение (3) примет вид

$$y + \sum_{k=1}^p y^{(k)} \sum_{s=0}^{k-1} a_k^s x^s + \sum_{k=p+1}^{\infty} y^{(k)} \sum_{s=0}^p a_k^s x^s = f(x). \quad (7)$$

Обозначим через C_μ^β класс целых функций роста не выше

$$\left[\frac{1}{1+\mu}; (1+\mu)\beta^{-\frac{1}{1+\mu}} \right], \quad \mu > 0, \beta > 0.$$

Теорема 5. Пусть коэффициенты a_n^s уравнения (7) удовлетворяют условию

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n \sqrt[n]{|a_n^s| (n!)^{-\mu}} < \beta, \quad s = 0, \dots, p. \quad (8)$$

Если $\mu > p$, то: а) при любой правой части $f(x)$ из класса C_μ^β уравнение (7) имеет единственное решение в том же классе; б) какого бы ни было $R < \infty$,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{\max |y(x) - y_n(x)|} \leq q_1 < 1,$$

причем для функции f порядка ниже $1+\mu$ $q_1 = 0$.

В связи с теоремой 5 интересно отметить результат Сиккема⁽⁶⁾, показавшего, что условие (8) необходимо и достаточно для того, чтобы ряд

$\sum_{k=0}^{\infty} P_k(x) y^{(k)}$, где $P_k(x) = \sum_{s=0}^p a_k^s x^s$ сходиллся при каждом конечном значении x для любой целой функции из класса C_μ^β . Таким образом, при исследовании уравнения (7) в классе C_μ^β условие (8) оказывается совершенно естественным.

Пункт а) теоремы 5 в частном случае $p=0$, т. е. для уравнения с постоянными коэффициентами, был получен ранее⁽¹⁾.

§ 3. В случае, если степени некоторых полиномов P_k превосходят $k-1$, может возникнуть ряд особенностей. Решение уравнения (2) существует, вообще говоря, не при всякой правой части $f(x)$; нарушается и свойство единственности — решение зависит от одной или нескольких произвольных постоянных.

Ограничимся здесь сводкой результатов для уравнения с линейными коэффициентами

$$\sum_{k=0}^{\infty} (a_k + x d_k) y^{(k)} = f(x). \quad (9)$$

Без ограничения общности можно считать, что по крайней мере один из коэффициентов a_0, d_0 не равен нулю. Тогда возможны только следующие случаи:

1. $d_0 \neq 0$. Для того чтобы существовало решение уравнения (9), необходимо, чтобы $f(t)$ удовлетворяла некоторому условию (условие накладывается только на $f(0)$). При любой удовлетворяющей этому условию функции $f(t)$ из K_A , где $A(A_0, A_1, \dots)$ — произвольная последовательность, для которой имеют место свойства (4), существует единственное в K_A решение. На этот случай переносится с небольшими изменениями указанный выше способ приближенного решения и дается оценка погрешности.

2. $d_0 = 0$; тогда $a_0 \neq 0$, и характер уравнения (9) определяется следующей парой коэффициентов. Именно:

2а) Если $d_1 = 0$, то уравнение является регулярным.

2б) $d_1 \neq -a_0/n$, $n = 1, 2, \dots$; решение существует для любой $f(x) \in K_A$ и единственно в том же классе; все результаты точно такие же, как для регулярного уравнения.

2в) $d_0 = -a_0/p$, p — целое положительное число. В этом случае для существования решения необходимо, чтобы правая часть $f(x)$ удовлетворяла определенному условию (в этом условии участвует только величина $f^{(p)}(0)$). Если для $f(x)$ выполнено это условие и если $f(x) \in K_A$, то решение существует в том же классе и зависит от одной произвольной постоянной.

Разобранные случаи можно объединить таким общим результатом (погрешному считается, что $|a_0|^2 + |d_0|^2 > 0$):

Теорема 6. Пусть $A(A_0, A_1, \dots)$ — произвольная последовательность, удовлетворяющая условиям (4).

Для того чтобы уравнение (9) имело единственное решение в K_A для любой правой части $f(x)$ из K_A , необходимо и достаточно, чтобы уравнение первого порядка

$$(a_0 + x d_0) y + (a_1 + x d_1) y' = x^n$$

имело при всех n , $n = 0, 1, 2, \dots$, полиномиальное решение точно n -й степени. При выполнении этого условия в качестве приближенного решения можно взять полиномиальное решение y_n уравнения

$$(a_0 + d_0 x) y + (a_1 + d_1 x) y' + \dots + (a_n + d_n x) y^{(n)} = \sum_{k=0}^n \frac{f^{(k)}(0)}{k!} x^k.$$

При этом $y_n(x) \rightarrow y(x)$ равномерно в любой ограниченной области.

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступило
20 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Протасов, ДАН, **111**, № 6 (1956). ² А. Ф. Леонтьев, Тр. Горьковск. пед. инст., **3** (1951). ³ М. Г. Хапланов, ДАН, **105**, № 6 (1955). ⁴ А. А. Миллюбов, Матем. сборн., **42** (84), № 1, 65 (1957). ⁵ F. R i e s z, Les systèmes d'équations linéaires à une infinité d'inconnues, 1913. ⁶ P. C. S i k k e m a, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch., A **59**, № 2, 181 (1956); Indagationes math., **18**, № 2, 181 (1956).

А. В. МАЛЫШЕВ

О СВЯЗИ ТЕОРИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НУЛЕЙ L -РЯДОВ С АРИФМЕТИКОЙ ТЕРНАРНЫХ КВАДРАТИЧНЫХ ФОРМ

(Представлено академиком И. М. Виноградским 16 V 1958)

Настоящая заметка является продолжением заметки (1), в которой был сформулирован ряд общих теорем о представлении больших чисел m положительными тернарными квадратичными формами $f(x, y, z)$ нечетных взаимно простых инвариантов $[\Omega, \Delta]$. В формулировке этих теорем (за исключением теорем 1 и 4), помимо необходимых родовых условий, входило условие

$$\left(\frac{-\Delta m}{q}\right) = 1, \quad (1)$$

где q — простое число, привнесенное методом доказательства (и, по-видимому, не являющееся необходимым). Оказывается, что это условие можно исключить из формулировок теорем 2, 3 и 5 заметки (1), если предполагать справедливой следующую гипотезу о нулях L -рядов Дирихле (являющуюся, очевидно, существенным ослаблением расширенной гипотезы Римана):

Гипотеза (H). Для достаточно больших m в области $|s-1| < \frac{(\ln \ln m)^2 \ln \ln \ln m}{V \ln m}$ нет нулей L -функций Дирихле вида

$$L(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\chi(n)}{n^s} \quad (\operatorname{Re} s > 1), \quad \chi(n) = \left(\frac{-4\Omega^2 \Delta m}{n}\right), \quad (2)$$

где $\chi(n)$ — характер $(\bmod 4\Omega^2 \Delta m)$.

Теорема. Если справедлива гипотеза (H), то заключения теорем 2, 3 и 5 заметки (1) остаются в силе, если из их формулировок исключить требование о существовании простого числа q с условием $\left(\frac{-\Delta m}{q}\right) = 1$ (т. е. если исключить условия (4), (7) и (12) заметки (1)).

Развернем формулировку и дадим набросок доказательства предложения, отвечающего теореме 2 заметки (1). Теоремы 3 и 5 (1) видоизменяются и доказываются аналогично.

Теорема 2а. Пусть справедлива гипотеза (H). Пусть $f(x, y, z)$ — целочисленная примитивная положительная тернарная квадратичная форма нечетных взаимно простых инвариантов $[\Omega, \Delta]$; m — целое число, взаимно простое с $2\Omega\Delta$, для которого разрешимо сравнение $f(x, y, z) \equiv m \pmod{8\Omega\Delta}$. Обозначим через $t(f, m)$ количество примитивных представлений числа m формой f . Тогда найдутся такие постоянные m_0 , $\kappa > 0$ и $\kappa' > 0$, зависящие только от $\Omega\Delta$, что при $m \geq m_0$

$$\kappa h(-\Delta m) < t(f, m) < \kappa' h(-\Delta m), \quad (3)$$

где $h(-\Delta m)$ — количество классов собственно примитивных положительных бинарных квадратичных форм определителя Δm .

Путь доказательства этой теоремы близок к доказательству соответствующей теоремы (1). Здесь также используется арифметика эрмитионов (2). Требуется лишь более точные оценки сумм делителей, осуществляемые по методу работы (3).

1°. Оценка (3) сверху тривиальна (см. например, (4)). Поэтому доказываем оценку (3) лишь снизу.

2°. Из гипотезы (H) обычными в теории L -функций рассуждениями выводим, что существует простое число q , не делящее $2\Omega\Delta m$, с условием

$$\left(\frac{-\Delta m}{q}\right) = 1, \quad q \leq x_1 \exp \left[\mu_1 \frac{V \ln m}{\ln \ln m} \right]. \quad (4)$$

Постоянные $x > 0$ и $\mu > 0$ здесь и далее зависят лишь от $\Omega\Delta$.

3°. Фиксируем столь большое натуральное число k , что имеется $> x_2 n^2$ пар целых эрмитионов R_1 и R_2 нормы $r = q^k$ с условием, что $R_1 R_2$ примитивен. По теореме 1 заметки (1) найдется (при достаточно большом k) $> x_3 h(-\Delta m r^2)$ примитивных векторов L нормы $\Delta m r^2$. Рассуждая аналогично (5), отберем среди них $n > x_4 h(-\Delta m r^2)$ эквивалентных примитивных векторов L_i нормы $\Delta m r^2$, для которых имеют место равенства

$$l + L_i = V_i B_i \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (5)$$

где B_i — целые примитивные эрмитионы нормы r^s ; V_i — целые эрмитионы нормы, простой с r ; $l = r l'$, где l' — целое число, простое с r ; для целого числа s имеют место неравенства

$$x_5 m^\rho \leq r^s < x_5 r m^\rho, \quad (6)$$

где $0 < \rho \leq 1/2$ — постоянная, зависящая только от $\Omega\Delta$.

4°. Пусть ω — количество различных B_i в равенствах (5) или в их части $i = 1, \dots, n'$ с условием $n' > x_4 h(-\Delta m r^2)$. Тогда

$$\omega > x_6 m^\rho \exp \left[-\mu_2 \frac{V \ln m}{\ln \ln m} \right]. \quad (7)$$

Это — основная часть доказательства. Рассуждения по идее близки (5, 6), но используют более точные оценки сумм делителей по методу работы (3).

5°. Оказывается, что среди равенств (5) имеется $> n/2$ таких, для которых при фиксированном i имеется $> x_7 s$ индексов t с условием

$$B_i = C_i^{(t)} R_1 R_2 A_i^{(t)}, \quad N(A_i^{(t)}) = r^{at}, \quad (8)$$

ибо в противном случае количество ω_1 всех различных эрмитионов B нормы r^s оценивается сверху как

$$\omega_1 < x_8 m^\rho \exp [-\mu_3 \sqrt{\ln m \ln \ln m}], \quad (9)$$

что для достаточно больших m противоречит оценке (7).

6°. Среди этих $> n/2$ равенств (5) выбираем $> x_9 h(-\Delta m r^2)$ таких

$$r l' + L_i = V_i B_i \quad (i = 1, \dots, n_1 > x_9 h(-\Delta m r^2)); \quad (10)$$

что для некоторого фиксированного t для всех i

$$B_i = C_i^{(t)} R_1 R_2 A_i^{(t)}.$$

Из равенств (10) сразу же получаем столько же равенств вида

$$r l' + L'_i = R_2 D_i R_1, \quad L'_i = (R_2 A_i^{(t)}) L_i (R_2 A_i^{(t)})^{-1} \quad (i = 1, \dots, n_1); \quad (11)$$

L'_i — целые векторы нормы $\Delta m r^2$. Среди них будет $> \frac{\kappa_9 h(-\Delta m r^2)}{\kappa_{10} r^2} >$
 $> \kappa_{11} h(-\Delta m)$ различных. Равенство (11) показывает, что L'_i делится справа
на R_1 , а слева на R_2 , и так как $R_1 R_2$ примитивно, то L'_i делится на r ,
 $L'_i = r L''_i$, где L''_i суть уже примитивные векторы нормы Δm . Но этим
 $> \kappa_{11} h(-\Delta m)$ различным примитивным векторам L''_i нормы Δm взаимно-
однозначно отвечают примитивные представления числа m формой f .

Теорема 2а доказана.

Приношу глубокую благодарность Ю. В. Линнику и А. И. Виногра-
дову за существенную помощь при выполнении этой работы.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
15 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Малышев, ДАН, **118**, 1078 (1958). ² Ю. В. Линник, Изв. АН СССР, сер. матем., **3**, 87 (1939). ³ А. И. Виноградов, Ю. В. Линник, Усп. матем. наук, **12**, № 4, 277 (1957). ⁴ В. В. Жопе, The Arithmetic Theory of Quadratic Forms, N. Y., 1950. ⁵ Ю. В. Линник, Изв. АН СССР, сер. матем., **4**, 633 (1940). ⁶ А. В. Малышев, Изв. АН СССР, сер. матем., **21**, 457 (1957).

А. М. ПОЛОСУЕВ

ОБ ОДНОЙ ЗАДАЧЕ РАВНОМЕРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СИСТЕМЫ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 22 V 1958)

В настоящей статье методом Н. М. Коробова обобщаются многомерные задачи равномерного распределения систем функций, являющихся произведением показательной функции на многочлен, которые рассмотрены им в работе ⁽¹⁾. В основе доказательства сформулированной ниже теоремы лежит лемма, являющаяся аналогом основной леммы работы ⁽¹⁾.

Пусть даны s конечноразностных уравнений:

$$\psi_\nu(x) = a_1^{(\nu)} \psi_\nu(x-1) + \dots + a_{n_\nu}^{(\nu)} \psi_\nu(x-n_\nu), \quad \nu = 1, 2, \dots, s, \quad (1)$$

с целыми коэффициентами; $a_{n_\nu}^{(\nu)} \neq 0$, $n_\nu \geq 1$ для каждого ν . Выберем s простых чисел $p_1 < p_2 < \dots < p_s$ таких, что

$$p_1 > \max_{1 \leq \nu \leq s} |a_{n_\nu}^{(\nu)}|.$$

Зададим начальные данные функции $\psi_\nu(x)$, положив $\psi_\nu(j) = \delta_j^{(\nu)}$, где $\delta_j^{(\nu)}$ — целое число и $0 \leq \delta_j^{(\nu)} \leq p_\nu - 1$, $j = 1, 2, \dots, n_\nu$, $\nu = 1, 2, \dots, s$, причем хотя бы одно из чисел $\delta_1^{(\nu)}, \dots, \delta_{n_\nu}^{(\nu)}$ отлично от нуля для каждого ν . Обозначим через $\lambda_{\nu 1}, \dots, \lambda_{\nu n_\nu}$ корни характеристического уравнения

$$\lambda^{n_\nu} = a_1^{(\nu)} \lambda^{n_\nu-1} + \dots + a_{n_\nu}^{(\nu)}$$

конечноразностного уравнения (1).

Будем предполагать, что для каждого ν корни $\lambda_{\nu 1}, \lambda_{\nu 2}, \dots, \lambda_{\nu n_\nu}$ различны и что для величин $\lambda_\nu = \lambda_{\nu 1}$ и $\theta_\nu = \max_{2 \leq j \leq n_\nu} |\lambda_{\nu j}|$ выполняются неравенства

$$\lambda_\nu > 1, \quad \theta_\nu < 1 \quad \text{при } \nu = 1, 2, \dots, s.$$

Таким образом, при $n_\nu = 1$ λ_ν — целое число; при $n_\nu \geq 2$ λ_ν — число Пизо. Введем следующие обозначения:

1) τ_ν — любое целое число, удовлетворяющее условиям

$$\psi_\nu(x + \tau_\nu) \equiv \psi_\nu(x) \pmod{p_\nu}, \quad \tau_\nu \equiv 0 \pmod{p_\nu}, \quad \nu = 1, 2, \dots, s.$$

(Такое τ_ν всегда можно найти согласно лемме 1 работы ⁽¹⁾.)

2) $f_\nu(x) = b_0^{(\nu)} + b_1^{(\nu)}x + \dots + b_{k_\nu}^{(\nu)}x^{k_\nu}$ — целочисленный многочлен степени k_ν , не равный тождественно нулю по $\text{mod } p_\nu$, $\nu = 1, 2, \dots, s$.

Согласно лемме 2 работы (1) выберем начальные значения функции $\psi_\nu(x)$, $\nu = 1, 2, \dots, s$, так, чтобы сравнение

$$\psi_\nu(z) \equiv 0 \pmod{p_\nu}, \quad z = 1, 2, \dots, \tau_\nu,$$

имело не более τ_ν/p_ν решений.

При таких соглашениях и обозначениях справедлива следующая лемма.

Лемма. При любых целых $a \geq 0$, $r \geq 1$ имеет место оценка

$$\sum_{x=1}^{rp_1 \dots p_s \tau_1 \dots \tau_s} \exp 2\pi i \sum_{\nu=1}^s \frac{\psi_\nu(x) f_\nu(a+x)}{p_\nu (\lambda_\nu^{\tau_1 \dots \tau_s} - 1)} = \\ = O(rp_1 \dots p_{s-1} \tau_1 \dots \tau_s + rp_1 \dots p_s \ln(a + r\tau_1 \dots \tau_s)),$$

где входящая в символ O постоянная зависит от величин $a_1^{(1)}, \dots, a_{n_s}^{(s)}$, $b_0^{(1)}, \dots, b_{k_s}^{(s)}$, n_1, \dots, n_s , s .

Пусть теперь дана бесконечная последовательность простых чисел $p_1 < p_2 < p_3 < \dots$, рост которых ограничен требованием

$$p_{\nu+1} = O(p_\nu).$$

Обозначим через $\tau_{j1} < \tau_{j2} < \dots$ положительные целые числа, удовлетворяющие условиям:

$$\psi_{j\nu}(x + \tau_{j\nu}) \equiv \psi_{j\nu}(x) \pmod{p_\nu}, \quad \tau_{j\nu} \equiv 0 \pmod{p_\nu}, \\ j = 1, 2, \dots, s, \quad \nu = 1, 2, \dots,$$

где $\psi_{j\nu}(x)$ — решение конечноразностного уравнения

$$\psi(x) = a_1^{(j)} \psi(x-1) + \dots + a_{n_j}^{(j)} \psi(x-n_j), \quad n_j \geq 1, \quad p_1 > \max_{1 \leq j \leq s} |a_{n_j}^{(j)}|,$$

обладающего тем свойством, что число решений сравнения

$$\psi_{j\nu}(z) \equiv 0 \pmod{p_\nu}, \quad z = 1, 2, \dots, \tau_{j\nu},$$

не превосходит $\tau_{j\nu}/p_\nu$.

Потребуем, кроме того, чтобы имела место оценка

$$\ln(\tau_{1(\nu+1)} \dots \tau_{s(\nu+s)}) = o(\tau_{1\nu} \dots \tau_{s(\nu+s-1)}).$$

Пусть, далее, $t_1 < t_2 < \dots$ — произвольные целые числа такие, что

$$t_\nu \geq \tau_{1(\nu+1)} \dots \tau_{s(\nu+s)}, \quad \ln t_\nu = O(\ln(\tau_{1(\nu+1)} \dots \tau_{s(\nu+s)}));$$

целые n_1, n_2, \dots определены соотношением

$$n_{\nu+1} = n_\nu + t_\nu p_\nu \dots p_{\nu+s-1} \tau_{1\nu} \dots \tau_{s(\nu+s-1)}, \quad n_1 = 0;$$

$\varphi(\nu) = o(p_\nu)$ — любая целочисленная функция, отличная от нуля при достаточно больших значениях аргумента.

Считаем, что $\lambda_{j1}, \dots, \lambda_{jn_j}$ — корни характеристического уравнения

$$\lambda^{n_j} = a_1^{(j)} \lambda^{n_j-1} + \dots + a_{n_j}^{(j)}, \quad j = 1, 2, \dots, s,$$

что все они различны и

$$\lambda_j = \lambda_{j1} > 1, \quad \theta_j = \max_{1 \leq k \leq n_j} |\lambda_{jk}| < 1.$$

Как и в работе (1), легко видеть, что

$$\psi_{j(v+j-1)}(x) = \gamma_{j(v+j-1)} \lambda_j^x + O(p_{v+j-1} \theta_j^x), \quad \gamma_{j(v+j-1)} = O(p_{v+j-1}), \\ j = 1, 2, \dots, s, v = 1, 2, \dots$$

Определим числа α_j рядом

$$\alpha_j = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\varphi(i) \gamma_{j(v+j-1)}}{p_{i+j-1} (\lambda_j^{\tau_1 i \dots \tau_s (i+s-1)} - 1)} \left(\frac{1}{\lambda_j^{n_i}} - \frac{1}{\lambda_j^{n_i+1}} \right); \quad j = 1, 2, \dots, s.$$

Теорема. Пусть $f_1(x), \dots, f_s(x)$ — целочисленные многочлены, не равные тождественно нулю. Тогда система функции

$$\alpha_1 \lambda_1^x f_1(x), \dots, \alpha_s \lambda_s^x f_s(x)$$

равномерно распределена в s -мерном пространстве.

Московский
энергетический институт

Поступило
19 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. К о р о б о в, Изв. АН СССР, сер. матем., 17, № 5 (1953).

Р. Л. ФРУМ-КЕТКОВ

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРООБРАЗОВ ТОЧЕК ПРИ
ОТОБРАЖЕНИЯХ МНОГООБРАЗИЙ, ПОВЫШАЮЩИХ РАЗМЕРНОСТЬ

(Представлено академиком П. С. Александровым 12 V 1958)

§ 1. При изучении отображений, повышающих размерность, во многих случаях полезна теорема Вьеториса ⁽¹⁾. Бегл ^(2, 3) распространил эту теорему со случая компактных метрических пространств на случай произвольных бикompактных хаусдорфовых пространств. Нам потребуется теорема Вьеториса в следующей формулировке ^(2, 3):

Если при непрерывном отображении f пространства X на пространство Y полный прообраз каждой точки пространства Y является гомологически тривиальным в размерностях $\leq n$, то гомоморфизм k -мерной группы гомологий $H_k(X)$ пространства X в группу $H_k(Y)$ пространства Y , порожденный отображением f , является изоморфизмом «на», $k \leq n$, а гомоморфизм группы $H_{n+1}(X)$ в $H_{n+1}(Y)$ есть гомоморфизм на всю группу $H_{n+1}(Y)$, при этом группа коэффициентов есть поле или элементарная компактная группа (группа характеров дискретной группы с конечным базисом).

Дайер ⁽⁴⁾ показал, что из теоремы Вьеториса сразу следует такая теорема:

Если при отображении компактного метрического пространства M на компактное метрическое пространство N прообраз каждой точки y из N ацикличен во всех размерностях, т. е. $H_k(f^{-1}(y)) = 0$ для всех $k \geq 0$, то $\dim M \geq \dim N$.

Л. В. Келдыш ⁽⁵⁾ для любых $n \geq 3$ и $k \geq 1$ построила пример монотонного отображения n -мерного куба E^n на $(n+k)$ -мерный куб E^{n+k} .

Л. В. Келдыш указала, что, используя свойства отображения E^3 на E^4 , приведенного в этой работе, легко построить пример такого монотонного отображения трехмерной сферы S^3 на S^4 , что в любой окрестности из S^4 есть две точки, прообразы которых содержат зацепленные циклы.

П. С. Александров предложил рассмотреть вопрос о гомологических свойствах прообразов различных множеств при отображении многообразий, повышающих размерность.

В этой заметке доказано, что нельзя отобразить n -мерное замкнутое ориентируемое многообразие M^n на полиэдр K большей размерности так, что прообразы всех точек из K ацикличны во всех размерностях $\leq \left\lfloor \frac{n-1}{2} \right\rfloor$. Рассмотрен вопрос о зацепленности прообразов точек при отображениях трехмерного многообразия с повышением размерности.

Через M^n будем обозначать замкнутое ориентируемое n -мерное многообразие, через $p^s(M^n)$ — ранг s -мерной группы гомологий M^n .

За группу коэффициентов возьмем поле рациональных чисел или J_m — группу вычетов по модулю m , для которых справедлива теорема Вьеториса в приведенной выше формулировке.

§ 2. Теорема 1. Пусть f — непрерывное отображение M^n на m -мерный полиэдр K , $m > n$, и пусть прообразы всех точек из K ациклически во всех размерностях $\leq s$. Тогда $2s < n - 2$.

Доказательство. Предположим противное, т. е. $2s \geq n - 2$.

Возьмем m -мерный шар U^m в K , и пусть S^p и S^q — такие две сферы, лежащие в U^m , что их основные циклы z^p и z^q зацеплены, $p + q = m - 1$. Возьмем $p = s + 1$. Согласно теореме Вьеториса в множестве $f^{-1}(S_p)$ существует такой p -мерный цикл ζ^p , что $f(\zeta^p) \sim z^p$ на S^p , т. е. $f(\zeta^p) = z^p$.

Так как $f(\zeta^p) = z^p \neq 0$ в $K \setminus S^q$, то $\zeta^p \neq 0$ в $M^n \setminus f^{-1}(S^q)$. Поэтому множество $f^{-1}(S^q)$ содержит зацепленный с ζ^p r -мерный цикл z^r , где $r = n - p - 1$. Так как $p = s + 1$, то $r = n - p - 1 = n - (s + 1) - 1 = n - s - 2$. Отсюда, учитывая, что $2s \geq n - 2$, получаем $r = n - s - 2 \leq s$.

Из равенств $p + q = m - 1$, $p + r = n - 1$ и неравенства $m > n$ следует, что $r < q$. Так как $r \leq s$, то применим теорему Вьеториса к множествам S^q и $f^{-1}(S^q)$. Получаем $H_r(f^{-1}(S^q)) = H_r(S^q) = 0$, так как $r < q$. Но это противоречит тому, что цикл $z^r \neq 0$ на $f^{-1}(S^q)$. Итак, предположение $2s \geq n - 2$ неверно. Теорема доказана.

§ 3. В этом параграфе f обозначает монотонное отображение, т. е. такое отображение, при котором прообраз связного множества связан. Отсюда следует, что если f — монотонное отображение M^n на полиэдр K , то для того, чтобы прообраз компакта F из K разбивал M^n , необходимо и достаточно, чтобы F разбивал K .

Теорема 2. Пусть f — монотонное отображение M^3 на M^m , $m > 3$.

В M^m существует не более чем $p^1(M^3)$ таких двумерных полиэдров, что каждый из них является существенным носителем двумерного цикла и для любой точки y этих полиэдров $H_1(f^{-1}(y)) = 0$.

Доказательство. Пусть K^2 — двумерный полиэдр в M^m , являющийся существенным носителем цикла z^2 , и для любой точки $y \in K^2$ $H_1(f^{-1}(y)) = 0$. Согласно теореме Вьеториса в множестве $F = f^{-1}(K^2)$ есть такой цикл ζ^2 , что $f(\zeta^2) \sim z^2$ на K^2 . Так как $f(\zeta^2) \neq 0$ на $f^{-1}(F) = K^2$, то $\zeta^2 \neq 0$ на F . Если $\zeta^2 \sim 0$ на M^3 , то F разбивает M^3 , чего быть не может, так как K^2 не разбивает M^m и $F = f^{-1}(K^2)$. Итак, $\zeta^2 \neq 0$ на M^3 .

Если предположить, что теорема неверна, то существует r таких двумерных полиэдров $K_1^2, K_2^2, \dots, K_r^2$, $r > p^1(M^3)$, что множество $F_i = f^{-1}(K_i^2)$ является носителем цикла ζ_i^2 , $\zeta_i^2 \neq 0$ на M^3 , $1 \leq i \leq r$. Циклы $\zeta_1^2, \zeta_2^2, \dots, \zeta_r^2$ зависимы, так как $r > p^1(M^3)$ и, значит, компакт $B = \bigcup_{i=1}^r F_i$ является существенным носителем цикла ζ^2 и $\zeta^2 \sim 0$ на M^3 . Это противоречит тому, что $B = f^{-1}(K)$, где $K = \bigcup_{i=1}^r K_i^2$, и K не разбивает M^m .

Теорема 3. Пусть f — монотонное отображение M^3 на M^m , $m > 3$, и a — произвольная точка в M^m . Если $f^{-1}(a)$ не является носителем одномерного цикла, не гомологичного нулю на M^3 , то в любой окрестности a есть такие две точки, что прообразы их содержат зацепленные циклы.

Доказательство. Пусть V — произвольная окрестность a . В силу непрерывности f существует такая окрестность U точки a , что для любой точки $x \in U$ множество $f^{-1}(x)$ не содержит одномерных циклов, не гомологичных нулю в M^3 .

Согласно теореме 2 в достаточно малой окрестности a любая двумерная сфера содержит такую точку y , что $H_1(f^{-1}(y)) \neq 0$. Считаем, что U удовлетворяет и этому условию. Возьмем такое $\varepsilon > 0$, что $O(a, \varepsilon) \subset V \cap U$. В $O(a, \varepsilon)$ есть такая точка p , что $F = f^{-1}(p)$ содержит цикл ζ^1 , $\zeta^1 \neq 0$.

на F ; $\zeta^1 \sim 0$ на M^3 , так как $p \in U$. Пусть z^1 — полиэдральный цикл в M^3 , зацепленный с ζ^1 , лежащий вне F ; K — полиэдр, являющийся телом z^1 . Цикл z^1 можно выбрать так, что цикл $f(z^1)$ лежит в $O(a, \varepsilon)$ и гомологичен нулю в $O(a, \varepsilon)$. Для этого надо взять произвольный цикл u^1 , зацепленный с ζ^1 , и цепь ω^2 , $\Delta\omega^2 = u^1$. Полиэдральная окрестность $O(F, \beta)$ высекает из цепи ω^2 цепь ω_1^2 ; $\Delta\omega_1^2$ является искомым циклом, если β достаточно мало.

Пусть $B = \overline{f(K)}$; $2\alpha = \rho(p, B)$ (ρ — расстояние между множествами); $G = O(a, \varepsilon) \setminus \overline{O(p, \alpha)}$; Q — триангуляция K . Образы симплексов Q имеют диаметр $\leq \delta(Q)$; всегда можно считать, что $\delta(Q) < \alpha$. Докажем, что в G существует шар $W(Q)$ с радиусом $\leq \delta(Q)$, прообраз которого содержит цикл,

не гомологичный нулю вне F . Имеем $z^1 = \sum_{i=1}^s b_i t_i^1$, $\Delta t_i^1 = h_i - g_i$. Пусть $c_i = f(h_i)$; $d_i = f(g_i)$; l_i — отрезок в M^m , соединяющий c_i с d_i . В силу монотонности f в множестве $f^{-1}(l_i)$ существует такая цепь x_i^1 , что $\Delta x_i^1 = h_i - g_i$.

Множества $f(\tilde{l}_i^1)$ и l_i лежат в шаре радиуса $\delta(Q)$ с центром в c_i , и точка p отстоит от этого шара более, чем на α . Если для некоторого i , $1 \leq i \leq s$, цикл $(t_i^1 - x_i^1) \not\sim 0$ в $M^3 \setminus F$, то шар $W(Q)$ существует. Рассмотрим случай, когда для всех i , $1 \leq i \leq s$, $(t_i^1 - x_i^1) \sim 0$ в $M^3 \setminus F$.

Тогда цикл $y^1 = \sum_{i=1}^s b_i x_i^1 \sim \sum_{i=1}^s b_i t_i^1 = z^1$, т. е. y^1 зацеплен с ζ^1 и лежит вне F .

Пусть x^2 — цепь в G , ограничивающая цикл $f(y^1)$ и симплексы которой имеют диаметр $< \delta(Q)$, $x^2 = \sum_{i=1}^n e_i \tau_i^2$. В множестве $f^{-1}(\Delta \tilde{\tau}_i^2)$ выбираем такой цикл η_i^1 , что $f(\eta_i^1) = \Delta \tau_i^2$ и цикл η_i^1 образован цепями, определяемыми так

же, как и цепи x_i^1 , введенные выше. Поэтому $\sum_{i=1}^n e_i \eta_i^1 = y^1$. Докажем, что существует такое k , $1 \leq k \leq n$, что $\eta_k^1 \not\sim 0$ в $M^3 \setminus F$. В противном случае мы имеем цепь v_i^2 , $\Delta v_i^2 = \eta_i^1$, и v_i^2 лежит в $M^3 \setminus F$. Цепь

$\sum_{i=1}^n e_i v_i^2$ лежит вне F и ограничивает цикл y^1 , который зацеплен с ζ^1 , а ζ^1 лежит в F . Шар, содержащий образ цикла η_k^1 , имеет диаметр $< \delta(Q)$ и, следовательно, является искомым шаром.

Возьмем последовательность измельчающихся триангуляций Q_j , $\delta(Q_j) \rightarrow 0$, и из нее выделим такую подпоследовательность j_k , что шары $W(Q_{j_k})$ сходятся к точке q . Ясно, что $q \in G$, т. е. $\rho(p, q) > \alpha$, и $f^{-1}(q)$ содержат цикл $z_0^1 \not\sim 0$ вне F , так как такой цикл содержит $f^{-1}(W(Q_{j_k}))$, $k = 1, 2, \dots$. Так как $q \in U$, то $z_0^1 \sim 0$ в M^3 , и поэтому $F = f^{-1}(p)$ содержит зацепленный с z_0^1 цикл. Точки p и q лежат в V . Теорема доказана.

Замечание. Теорема остается в силе, если f — монотонное отображение трехмерного многообразия на размерно однородный полиэдр большей размерности.

Поступило
29 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. Vietoris, Mat. Ann., 97, 454 (1927). ² E. G. Begle, Ann. Math., 51, 3, 534 (1950). ³ E. G. Begle, Michigan Math. J., 3, № 2, 179 (1955—1956). ⁴ Е. Д у е г, Ann. Math., 63, 1, 15 (1956). ⁵ Л. К е л д ы ш, Матем. сборн. 41, 2, 129 (1957).

Ф. И. ХАРШИЛАДЗЕ

КЛАССЫ НАСЫЩЕНИЯ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССОВ СУММИРОВАНИЯ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 19 V 1958)

1°. Пусть E — пространство Банаха, в котором имеется замкнутая система элементов $\{f_k\}$ ($k = 1, 2, \dots$) и определена полная последовательность функционалов $\{l_k(f)\}$ ($k = 1, 2, \dots$), образующая биортогональную систему, т. е.

$$l_k(f_i) = \begin{cases} 0 & \text{при } i \neq k, \\ 1 & \text{при } i = k. \end{cases}$$

Каждому элементу $f \in E$ можно сопоставить разложение

$$f \sim \sum_{k=1}^{\infty} l_k(f) f_k. \quad (1)$$

В случае сходимости этого ряда его сумма будет f . Процесс суммирования (Δ) ряда (1), состоящий в образовании средних

$$u_n^\lambda(f) = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k^{(n)} l_k(f) f_k, \quad (2)$$

где множители $\lambda_k^{(n)}$ ($n = 1, 2, \dots$, $k = 1, 2, \dots$) — заданные числа (могущие иметь в качестве верхнего значка непрерывный параметр h), называется насыщенным, если средние (2) не могут приближаться к f слишком быстро. Говоря точнее, существует монотонно стремящаяся к нулю положительная функция $\varphi(n)$ и число m такие, что соотношение $\|f - u_n^\lambda(f)\| = o[\varphi(n)]$ выполнено только для элементов вида $f = a_1 f_1 + a_2 f_2 + \dots + a_m f_m$, где a_1, a_2, \dots, a_m — числа.

Если при этом существует элемент f , не выражающийся линейно через f_1, f_2, \dots, f_m и для которого справедливо соотношение

$$\|f - u_n^\lambda(f)\| = O[\varphi(n)], \quad (3)$$

то порядок насыщения процесса (Δ) есть $\varphi(n)$. Линейное множество элементов, удовлетворяющих соотношению (3), называется классом насыщения процесса (Δ) .

Проблема насыщения для процесса (Δ) состоит в разыскании класса насыщения этого процесса. Разыскать класс насыщения — это значит найти структурные свойства функций, удовлетворяющих соотношению (3).

Постановка проблемы в том виде, как она изложена здесь, принадлежит Фавару (1, 2). Решение этой проблемы для некоторых процессов сум-

мирования было дано Заманским ⁽³⁾. Буцер ⁽⁴⁾ охарактеризовал классы насыщения некоторых процессов с помощью теории полугрупп.

В настоящей работе я нахожу несколько классов насыщения элементарным методом, который был намечен Фаваром в работе ⁽¹⁾.

2°. Пусть E — одно из пространств периодических функций: $C(-\pi, \pi)$, $L_p(-\pi, \pi)$ ($p \geq 1$) и разложение (1) есть ряд Фурье

$$f(x) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos kx + b_k \sin kx).$$

Теорема 1. Если числа $\lambda_k^{(n)}$ ($k = 0, 1, 2, \dots, n = 1, 2, \dots$) удовлетворяют условию

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 - \lambda_k^{(n)}}{\varphi(n)} = \gamma_k < \infty,$$

то для всякой функции $f(x)$, удовлетворяющей соотношению

$$\|f(x) - u_n^\lambda(f, x)\| = O[\varphi(n)], \quad (4)$$

где

$$u_n^\lambda(f, x) = \frac{a_0}{2} \lambda_0^{(n)} + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k^{(n)} (a_k \cos kx + b_k \sin kx),$$

фейеровские средние ряда

$$\frac{a_0}{2} \gamma_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_k (a_k \cos kx + b_k \sin kx)$$

ограничены по норме в пространстве E .

Доказательство. Из (4) следует, что норма функции $F(x) = \frac{1}{\varphi(n)} [f(x) - u_n^\lambda(f, x)]$ не превосходит некоторой постоянной A . Напишем разложение

$$F(x) \sim \frac{a_0}{2} \frac{1 - \lambda_0^{(n)}}{\varphi(n)} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \lambda_k^{(n)}}{\varphi(n)} (a_k \cos kx + b_k \sin kx)$$

и рассмотрим фейеровские средние для этого ряда:

$$\sigma_m(F, x) = \frac{a_0}{2} \frac{1 - \lambda_0^{(n)}}{\varphi(n)} + \sum_{k=1}^m \left(1 - \frac{k}{m}\right) \frac{1 - \lambda_k^{(n)}}{\varphi(n)} (a_k \cos kx + b_k \sin kx).$$

Известно, что при любом m $\|\sigma_m(F, x)\| \leq \|F\|$. Следовательно,

$$\left\| \frac{a_0}{2} \frac{1 - \lambda_0^{(n)}}{\varphi(n)} + \sum_{k=1}^m \left(1 - \frac{k}{m}\right) \frac{1 - \lambda_k^{(n)}}{\varphi(n)} (a_k \cos kx + b_k \sin kx) \right\| \leq A.$$

Устремляя n к бесконечности, отсюда получаем

$$\left\| \frac{a_0}{2} \gamma_0 + \sum_{k=1}^m \left(1 - \frac{k}{m}\right) \gamma_k (a_k \cos kx + b_k \sin kx) \right\| \leq A.$$

Это и доказывает теорему.

Применим доказанную теорему к известным процессам суммирования.

3°. Для процесса (БР, γ) Бернштейна — Рогозинского $\lambda_k^{(n)} = \left(\cos \frac{k\pi}{2n-1}\right)^\gamma$

при $k = 0, 1, \dots, n$ и $\lambda_k^{(n)} = 0$ при $k > n$. Порядок насыщения этого процесса есть $\frac{1}{n^2}$ и $\gamma_k = \frac{\pi^2}{8} \nu k^2$. Следовательно, если для некоторой функции $f \in E$

$$\|f(x) - B_n^{(\nu)}(f, x)\| = O\left(\frac{1}{n^2}\right),$$

где

$$B_n^{(\nu)}(f, x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^n \left(\cos \frac{k\pi}{2n+1}\right)^\nu (a_k \cos kx + b_k \sin kx),$$

то

$$\left\| \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^m \left(1 - \frac{k}{m}\right) k^2 (a_k \cos kx + b_k \sin kx) \right\| = O(1). \quad (5)$$

Если (5) имеет место для пространства $C(-\pi, \pi)$, то почти везде существует ограниченная вторая производная $f''(x)$ или, что то же самое, $f'(x)$ удовлетворяет условию Липшица. Обратное утверждение известно в случае $\nu = 1$ (5). Общий случай легко получается отсюда благодаря формуле (4) из (6).

Таким образом, имеет место:

Теорема 2. Для того чтобы непрерывная периодическая функция $f(x)$ удовлетворяла соотношению

$$\max_x |f(x) - B_n^{(\nu)} f(x)| = O\left(\frac{1}{n^2}\right),$$

необходимо и достаточно существование $f'(x) \in \text{Lip } 1$.

Следовательно, классы насыщения всех процессов (B_R, ν) совпадают.

Применяя известные результаты (7) о классах тригонометрических рядов и соотношение (5), получаем следующие теоремы.

Теорема 3. Класс насыщения процесса (B_R, ν) в пространстве L_p при любом ν совпадает с классом функций, эквивалентных абсолютно непрерывным функциям, обладающим вторыми производными, принадлежащими пространству L_p .

Теорема 4. Класс насыщения процесса (B_R, ν) в пространстве L_∞ при любом ν совпадает с классом функций, эквивалентных абсолютно непрерывным функциям, обладающим производными первого порядка с ограниченным изменением.

4°. Рассмотрим процесс суммирования ряда Фурье так называемыми типическими средними:

$$X_n^{(\nu)}(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^n \left(1 - \frac{k^\nu}{n^\nu}\right) (a_k \cos kx + b_k \sin kx).$$

Здесь $\lambda_k^{(n)} = 1 - \frac{k^\nu}{n^\nu}$ при $k = 0, 1, \dots, n$ и $\lambda_k^{(n)} = 0$ при $k > n$. Порядок насыщения есть $\frac{1}{n^\nu}$ и $\gamma_k = k^\nu$. Следовательно, согласно теореме 1, если для непрерывной функции $f(x)$

$$\max_x |f(x) - X_n^{(\nu)}(x)| = O\left(\frac{1}{n^\nu}\right), \quad (6)$$

то

$$\max_x \left| \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^m \left(1 - \frac{k}{m}\right) k^\nu (a_k \cos kx + b_k \sin kx) \right| = O(1).$$

Из этого условия при четном ν следует, что почти везде существует ограниченная $f^{(\nu)}(x)$. При нечетном ν почти везде существует ограниченная производная порядка ν от сопряженной функции $\bar{f}(x)$. Обратные утверждения доказаны Зигмундом (5).

Таким образом, имеет место:

Теорема 5. Для того чтобы непрерывная периодическая функция $f(x)$ удовлетворяла соотношению (6), необходимо и достаточно существование ограниченной производной $f^{(\nu)}(x)$ при четном ν и ограниченной производной $\bar{f}^{(\nu)}(x)$ при нечетном ν .

При $\nu = 1$ рассматриваемый процесс совпадает с процессом $(C, 1)$ и теорема 5 сводится к теореме Алексича — Заманского (8, 9).

Аналогичные теоремы справедливы и для пространства L_p ($p \geq 1$).

5°. Рассмотрим, наконец, процесс суммирования Лебега, определяемый множителями $\lambda_k^h = \frac{\sin kh}{kh}$. Для суммируемой функции средние Лебега совпадают с функциями Стеклова ((7), стр. 269):

$$f_h(x) = \frac{1}{2h} \int_{x-h}^{x+h} f(t) dt = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin kh}{kh} (a_k \cos kx + b_k \sin kx).$$

Легко видеть, что это процесс насыщенный и порядок насыщения есть h^2 . Кроме того, $\gamma_k = \lim_{h \rightarrow \infty} \frac{1}{h^2} \left(1 - \frac{\sin kh}{kh}\right) = \frac{k^2}{6}$. Следовательно, согласно теореме 1, если $\|f_h(x) - f(x)\| = O(h^2)$, то выполнено (5).

Таким образом, имеет место:

Теорема 6. Класс насыщения процесса Лебега (или процесса приближения средними Стеклова) в пространстве G или L_p ($p \geq 1$) совпадает с классом насыщения процесса $(BP, 1)$ в соответствующем пространстве.

Тбилисский математический институт
им. А. М. Размадзе
Академии наук ГрузССР

Поступило
16 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Favard, J. Math. Pures et Appl., **36**, 4, 359 (1957). ² J. Favard, Analyse Harmonique, Coll. Internat. du Centre Nat. Rech. Sci., Paris, № 15, 97 (1949). ³ М. Заманский, Ann. Sci. Ecole norm. sup., **66**, 3, 19 (1949). ⁴ P. L. Butzer, C. R., **243**, 20, 1473 (1956). ⁵ A. Zygmund, Duke Math. J., **12**, 4, 695 (1945). ⁶ Ф. И. Харшиладзе, ДАН, **101**, № 3, 425 (1955). ⁷ А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, М.—Л., 1939. ⁸ G. Alexits, Mat. Fiz. Lapok, **48**, 410 (1941).

Ю. А. АМЕНЗАДЕ

МЕСТНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ ИЗГИБЕ КРУГЛОГО ПРИЗМАТИЧЕСКОГО БРУСА С ЭЛЛИПТИЧЕСКИМ НЕСООСНЫМ ОТВЕРСТИЕМ

(Представлено академиком Н. И. Muskhelishvili 17 V 1958)

1. Рассмотрим задачу поперечного изгиба круглого призматического бруса, ослабленного в продольном направлении эллиптической полостью, ось которой расположена на некотором расстоянии от оси сплошного бруса (рис. 1). Для

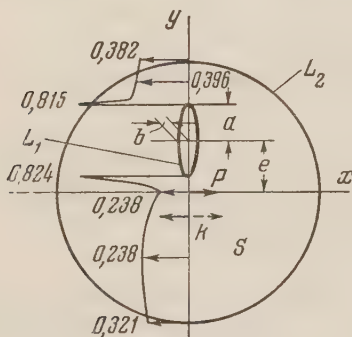


Рис. 1

определения напряженного состояния бруса при поперечном изгибе под действием сосредоточенной силы следует найти комплексную функцию кручения для данного профиля и некоторую другую регулярную функцию комплексного переменного $z = x + iy$, удовлетворяющую определенным граничным условиям. Функция кручения для рассматриваемой здесь задачи определена в нашей работе ⁽¹⁾. Теперь определим функцию, регулярную в области S и удовлетворяющую граничным условиям ⁽²⁾

$$\varphi_1(t) + \overline{\varphi_1(t)} = 2F_1(t) + D_1 \quad \text{на } L_1; \quad (1)$$

$$\varphi_1(t) + \overline{\varphi_1(t)} = 2F_2(t) \quad \text{на } L_2; \quad (2)$$

$$F_1(t) = -(1 - 1/2\sigma)^{1/3} y^3 = 1/2\sigma x^2 y + 2(1 + \sigma) \int xy dx; \quad (3)$$

D_1 — некоторая постоянная; σ — коэффициент Пуассона.

2. Возьмем функцию, отображающую внешность эллипса на внешность окружности γ радиуса $\rho > 1$ с центром в начале координат в плоскости ζ в виде

$$z - ie = A\left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right); \quad \zeta = \frac{z - ie + \sqrt{(z - ie)^2 + 4A^2}}{2A} \quad (4)$$

$$\left(A = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{2}, \quad \rho = \sqrt{\frac{a+b}{a-b}} > 1\right).$$

Радикал положительно мнимый для аффикса z , лежащего на положительной мнимой оси и по модулю превосходящего величину $e + 2A$.

Из формул (3) после несложных преобразований получим:

$$F_1(t) = F^*(\tau) = q_0 + q_1\left(\frac{\tau}{\rho} - \frac{\rho}{\tau}\right) + q_2\left(\frac{\tau}{\rho^2} + \frac{\rho^2}{\tau}\right) + q_3\left(\frac{\tau^3}{\rho^3} - \frac{\rho^3}{\tau^3}\right) \quad \text{на } \gamma;$$

$$F_2(t) = iR^3\left\{e_1\left(\frac{t}{R} - \frac{R}{t}\right) + e_3\left[\left(\frac{t}{R}\right)^3 - \left(\frac{R}{t}\right)^3\right]\right\} \quad \text{на } L_2.$$

Здесь τ — аффикс точки γ ; t — аффикс точки L_2 ; $e_1 = 3/8 + 1/4\sigma$; $e_3 = -1/8$; $q_0 = -1/3e\{e^2 + 3/2A^2(\rho + \rho^{-1})^2\} + 1/2\sigma e\{1/3e^2 + 2A^2\}$; $q_1 = 1/2A(\rho + \rho^{-1})\{e^2 + 1/4A^2[3(\rho^2 + \rho^{-2}) - 2] + 1/2\sigma[-e^2 + A^2(\rho^2 + \rho^{-2} - 3)]\}i$; $q_2 = 1/2A^2e(\rho^2 + \rho^{-2} - \sigma)$; $q_3 = -1/4A^3(\rho + \rho^{-1})\{1/2(\rho^2 + \rho^{-2}) - 1/3 - 1/2\sigma\}i$.

Следуя методу Д. И. Шермана ⁽³⁾, введем на L_2

$$\varphi_1(t) - \overline{\varphi_1(t)} = 2\omega(t). \quad (5)$$

С помощью (2), (5) и свойства интеграла типа Коши введем в области S новую регулярную аналитически продолжимую вне эллипса и обращающуюся в нуль на бесконечности функцию

$$\varphi(z) = \varphi_1(z) - \frac{1}{2\pi i} \int_{L_2} \frac{\omega(t_2)}{t_2 - z} dt_2 - iR^3 \left[e_1 \frac{z}{R} + e_3 \left(\frac{z}{R} \right)^3 \right]. \quad (6)$$

Учитывая функцию (6) в первом граничном условии (1), переходя на основании (4) к переменной τ и полагая $\varphi^*(\zeta) = \varphi(z)$, будем иметь

$$\varphi^*(\zeta) = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n \frac{\rho^n}{\zeta^n},$$

$$2q_0 + 2e \{e_1 R^2 - e_3(e^2 + 6A^2) - (\alpha_0 + \bar{\alpha}_0) + D_1 - 2b_0\} = 0, \quad (7)$$

$$\lambda_n = -(1 + (-1)^n \rho^{2n}) b_n + (1 - (-1)^n \rho^{2n}) d_n - p_1 \varepsilon_n^{(1)} + p_2 \varepsilon_n^{(2)} - p_3 \varepsilon_n^{(3)}, \quad (8)$$

$$\varepsilon_n^{(v)} = 1 \quad \text{при } n = v; \quad \varepsilon_n^{(v)} = 0 \quad \text{при } n \neq v.$$

$$p_1 = 2q_1 + \{(\rho + \rho^{-1}) A [3e_3(e^2 + A^2) - R^2 e_1]\} i; \quad p_2 = 2q_2 + 3e A^2 e_3 (\rho^2 + \rho^{-2});$$

$$p_3 = 2q_3 - A^3 e_3 (\rho^3 + \rho^{-3}) i; \quad b_0 = \sum_{k=2}^{\infty} (-1)^{k/2} C_k^{k/2} \left(\frac{A}{R-e} \right)^k \frac{\alpha_k + \bar{\alpha}_k}{2}; \quad (9)$$

$$b_n = \frac{1}{\rho^n} \sum_{k=|n|}^{\infty} (-1)^{(n+k)/2} C_k^{(n+k)/2} \left(\frac{A}{R-e} \right)^k \frac{\alpha_k + \bar{\alpha}_k}{2}; \quad n = \mp 1, \mp 2, \dots;$$

$$d_n = -\frac{1}{\rho^n} \sum_{k=n}^{\infty} (-1)^{(n+k)/2} C_k^{(n+k)/2} \left(\frac{A}{R-e} \right)^k \frac{\alpha_k - \bar{\alpha}_k}{2}, \quad n = \mp 1, \mp 2, \dots$$

Функционалы α_k ($k = 0, 1, 2, \dots$), равные

$$\alpha_k = \frac{(R-e)^k}{2\pi i} \int_{L_2} \frac{\omega(t_2)}{(t_2 - ie)^{k+1}} dt_2, \quad (10)$$

являются, вообще говоря, комплексными величинами.

3. На основании (6) из (5) будем иметь:

$$\omega(t) = \varphi(t) - \overline{\varphi(t)} + iR^3 \left[e_1 \left(\frac{t}{R} + \frac{R}{t} \right) + e_3 \left(\left(\frac{t}{R} \right)^3 + \left(\frac{R}{t} \right)^3 \right) \right] + \beta_0; \quad (11)$$

здесь β_0 — чисто мнимая постоянная $\beta_0 = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_1} \frac{\omega(t_2)}{t_2} dt_2$.

Учитывая (7) и приняв обозначение

$$\beta_m = \frac{R^m}{2\pi i} \int_{L_2} \frac{\omega(t)}{t^{m+1}} dt, \quad (12)$$

из (11) после некоторых рассуждений будем иметь

$$\beta_m = \sum_{n=1}^m \rho^n \bar{\lambda}_n J_{m,n} + iR^3 (\varepsilon_m^{(1)} e_1 + \varepsilon_m^{(3)} e_3); \quad (13)$$

$$J_{m,n} = -\left(\frac{e}{R} \right)^m \frac{A}{e} (-i)^{m-1} \times$$

$$\times \sum_{v_1=n-1}^{N(m,n)} (-1)^{(v_1-n+1)/2} i^{v_1} \left(\frac{A}{e} \right)^{v_1} C_{m-1}^{v_1} (C_{v_1}^{(v_1-n+1)/2} - C_{v_1}^{(v_1-n-1)/2}), \quad (14)$$

$$N(m, n) = \begin{cases} m-1, & \text{если } m \text{ и } n \text{ одинаковой четности;} \\ m-2, & \text{если } m \text{ и } n \text{ различной четности.} \end{cases}$$

Как следует из формулы (4), для m и n одинаковой четности $J_{m, n}$ являются вещественными величинами; для m и n различной четности $J_{m, n}$ чисто мнимые.

Подставляя в (10) разложение непрерывной на L_2 чисто мнимой функции

$$\omega(t) = \beta_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \beta_k \left(\frac{t}{R} \right)^k - \bar{\beta}_k \left(\frac{\bar{t}}{R} \right)^k \right\}, \quad (15)$$

после некоторых преобразований и рассуждений будем иметь

$$\alpha_k = \left(\frac{R}{e} - 1 \right)^k \sum_{k_1=k}^{\infty} (-1)^{k_1-k} C_{-k-1}^{k_1-k} i^{k_1-k} \left(\frac{e}{R} \right)^{k_1} \beta_{k_1}. \quad (16)$$

На основании равенств (9) и (16) из (13) окончательно получим

$$\begin{aligned} & \sum_{k_1=1}^{\infty} (q_{k_1, m} \beta_{k_1} + q'_{k_1, m} \bar{\beta}_{k_1}) = f_m, \\ q_{m, m} &= 1 - \sum_{n=1}^{E(m, m)} J_{m, n} \mu_{m, n}^*; \quad q_{k_1, m} = - \sum_{n=1}^{E(k_1, m)} J_{m, n} \mu_{k_1, n}^*; \\ q'_{k_1, m} &= - \sum_{n=1}^{E(k_1, m)} J_{m, n} \mu_{k_1, n}; \\ f_m &= p_1 \rho J_{m, 1} + p_2 \rho^2 J_{m, 2} + p_3 \rho^3 J_{m, 3} + i R^3 (\varepsilon_m^{(1)} e_1 + \varepsilon_m^{(3)} e_3); \\ \mu_{k_1, n} &= - \left(\frac{e}{R} \right)^k \sum_{k=n}^{p(k_1, n)} (-1)^{(n+k)/2} i^{k_1-k} \left(\frac{A}{e} \right)^k C_k^{(n+k)/2} C_{-k-1}^{k_1-k}; \\ \mu_{k_1, n}^* &= (-1)^{k_1} \rho^{2n} \mu_{k_1, n}. \end{aligned} \quad (17)$$

Верхние пределы суммирования:

$$p(k_1, n) = \begin{cases} k_1, & \text{если } k_1 \text{ и } n \text{ одинаковой четности;} \\ k_1 - 1, & \text{если } k_1 \text{ и } n \text{ различной четности;} \end{cases}$$

$$E(k_1, m) = k_1, \text{ если } k_1 \leq m; \quad E(k_1, m) = m, \text{ если } k_1 > m.$$

В первом случае $\mu_{k_1, n}$ — вещественные величины, а во втором чисто мнимые. f_m — вещественные постоянные, если m четное, и мнимые, если m нечетное. Из формул для определения коэффициентов $q_{k_1, m}$ и $q'_{k_1, m}$ также следует, что последние вещественны, если k_1 и m принимают значения одинаковой четности, и чисто мнимые, если k_1 и m принимают значения различной четности.

Таким образом система уравнений (17) разбивается на две: 1) однородную относительно неизвестных $\text{Re } \beta_{k_1}$ ($k_1 = 1, 3, 5, \dots$) и $\text{Im } \beta_{k_1}$ ($k_1 = 2, 4, 6, \dots$); в силу единственности решения следует полагать их равными нулю, следовательно, β_{k_1} ($k_1 = 1, 3, 5, \dots$) чисто мнимые, β_{k_1} ($k_1 = 2, 4, 6, \dots$) вещественные; 2) неоднородную систему

$$\begin{aligned} & \sum_{k_1=1}^{\infty} A_{k_1, m} x_{k_1} = f_m \quad (m = 1, 2, 3, \dots); \\ A_{k_1, m} &= i(q_{k_1, m} - q'_{k_1, m}); \quad x_{k_1} = \text{Im } \beta_{k_1} \quad (k_1 = 1, 3, \dots); \\ A_{k_1, m} &= q_{k_1, m} + q'_{k_1, m}; \quad x_{k_1} = \text{Re } \beta_{k_1} \quad (k_1 = 2, 4, \dots). \end{aligned} \quad (18)$$

Для $e/R = 0,375$, $\rho = \sqrt{1,5}$ и $A/e = 4 \sqrt{6}/25$ из системы уравнений (18) методом последовательных приближений решены 10 первых уравнений, причем понадобилось найти лишь 4 приближения.

На основании (4), (7) и (15) из (6) в рассматриваемой области S будем иметь

$$\varphi_1(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (-1)^n \lambda_n \left(\frac{e}{2A} \right)^n [(z - ie) - V(z - ie)^2 + 4A^2]^n + \beta_n \left(\frac{z}{R} \right)^n \right\} + iR^3 \left[e_1 \frac{z}{R} + e_3 \left(\frac{z}{R} \right)^3 \right] + \beta_0. \quad (19)$$

Условие существования решения задачи Неймана выполняется, так как ось y является осью симметрии.

Величины $\Delta\% = \frac{\varphi_1(t) + \varphi_1(\bar{t}) - 2F_2(t)}{2F_2(t)} \cdot 100\%$, характеризующие степень точности, с которой найденная функция $\varphi_1(z)$ удовлетворяет граничному условию в характерных точках $z = iR$, $z = -iR$ окружности, соответственно равны $\Delta_1 = -0,1345 \cdot 10^{-1}\%$, $\Delta_2 = 0,1278 \cdot 10^{-2}\%$; таким образом, граничное условие выполняется достаточно точно в точках окружности, граничное условие на эллипсе удовлетворяется точно.

Эпюра касательных напряжений, с точностью до множителя PR^2/I изображена на рис. 1.

4. Преобразуя с помощью формулы Остроградского — Грина ((11,9) из (4)) и учитывая выражение функции $\varphi_1(z)$ и (4), будем иметь

$$y = \frac{D - Aei \sum_{n=1}^{\infty} D_1(n) - 2A^2 \sum_{n=1}^{\infty} D_2(n)}{E - \frac{iA}{2} \sum_{n=1}^{\infty} D_1(n)},$$

$$\begin{aligned} D &= 2A(1 + \rho^2) \left[i \frac{e}{\rho} (p_1 - (1 + \rho^2) d_1) + 2A(b_2 - p_2) \right] + \\ &+ eA^2(\rho^2 - \rho^{-2}) \left[2(e_1 R^2 - 3e_3 e^2) + A^2 \left(\frac{4 + \sigma}{8} (\rho - \rho^{-1})^2 - 6e_3 \right) \right] - \\ &- \frac{1}{4} A^2 e \left(1 - \frac{\sigma}{2} \right) [4(\rho^2 - \rho^{-2}) e^2 + 3A^2(1 + \rho^2)(\rho^2 - \rho^{-2} - \rho^{-4} + 1)], \\ E &= [(1/4 - e_1) R^3 - x_1] R - A\rho^{-1} i [(1 + \rho^2) d_1 - p_1] + (\rho^2 - \rho^{-2}) A^2 [e_1 R^2 - \\ &- 3e_3(e^2 + A^2) - \frac{1}{4} (1 - 1/2\sigma)(4e^2 + (\rho + \rho^{-1})^2 A^2) - 1/8\sigma(\rho - \rho^{-1})^2 A^2], \\ D_j(n) &= \left(\frac{ie}{R} \right)^n (\rho^2 - \rho^{-2}) \sum_{v_1=j-2}^{Q_j(n)} (-1)^{(v_1+1)/2} \left(\frac{iA}{e} \right)^{v_1} C_n^{v_1} C_{v_1}^{(v_1-j)/2} [\beta_n - (-1)^{n+v_1} \bar{\beta}_n] \\ &\quad (j = 1, 2); \end{aligned}$$

$$Q_1(n) = \begin{cases} n, & n \text{ нечетное;} \\ n-1, & n \text{ четное;} \end{cases} \quad Q_2(n) = \begin{cases} n, & n \text{ четное;} \\ n-1, & n \text{ нечетное.} \end{cases}$$

Для разбираемого примера $y = -0,118R$. В центре изгиба k приложим две равные и противоположные силы (см. рис. 1). Тогда под действием силы, нанесенной пунктиром, брус будет изгибаться и скручиваться парой сил, момент которой $M = Py$. Кручение отсутствует, если сила приложена в центре изгиба. В рассматриваемом примере касательные напряжения при кручении колеблются в пределах $0,09 \div 0,246$ от касательных напряжений при изгибе.

Поступило
13 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹Ю. А. А мен за де, ДАН, 119, № 6 (1958). ²Н. И. М ус х е л и ш в и л и, Основные задачи математической теории упругости, М., 1954. ³Д. И. Ш е р м а н, ДАН, 63, № 5 (1948). ⁴Л. С. Л е й б е н з о н, Краткий курс теории упругости, М.—Л., 1942.

А. БАЛДИН и П. КАБИР

О ВОЗМОЖНОМ СУЩЕСТВОВАНИИ ВТОРОГО НЕЙТРАЛЬНОГО π -МЕЗОНА

(Представлено академиком Д. В. Скобелъцыным 5 VI 1958)

Анализ данных ⁽¹⁾ по фоторождению π^- - и π^+ -мезонов на свободных нуклонах показал, что отношение сечений этих процессов вблизи порога постоянно и равно примерно 1,4 (точность $\sim 10\%$) — это находится в хорошем согласии с результатами полевой теории, использующей перенормированную константу связи $f^2 = 0,08$. Если скомбинировать этот результат с последними данными о фазах S -рассеяния π -мезонов на нуклонах ⁽²⁾, то можно получить следующее значение для соотношения Пановского:

$$P = \frac{\sigma(\pi^- + p \rightarrow p + \pi^0)}{\sigma(\pi^- + p \rightarrow p + \gamma)} = 2,4 \pm 0,4.$$

Ошибка включает ошибки в измерении сечения $\sigma(\gamma + p \rightarrow p + \pi^-)$, в измерении фаз рассеяния и разности масс π^- - и π^0 -мезонов. Средневзвешенное измеренных значений этой величины ⁽³⁾ составляет $1,66 \pm 0,10$. Таким образом, различие вычисленной и измеренной величин P составляет около двух стандартных отклонений, что позволяет говорить о противоречии в экспериментальных данных. В качестве возможного выхода из этой трудности в работе ⁽¹⁾ была предложена гипотеза двухкомпонентного π^0 -мезона. Предполагалось, что при поглощении π^- -мезонов в водороде испускается в основном не нейтральный мезон с изотопическим спином $T = 1$ (существование которого вытекает из гипотезы изотопической инвариантности), а нейтральный мезон с изотопическим спином $T = 0$. Из этого предположения автоматически вытекают свойства этого второго нейтрального мезона, его спин, четность, масса, сила взаимодействия с нуклонами. В работе ⁽¹⁾ утверждалось, что в настоящее время, по-видимому, не существует опытных фактов, находящихся в прямом противоречии с предложенной гипотезой. В настоящей заметке мы обсуждаем этот пункт и другие следствия гипотезы *.

Согласно ⁽¹⁾ мы принимаем, что массу нейтрального мезона $m_{\pi^0} = 264,3 m_e$, измеренную Пановским и др. ⁽⁴⁾ и Чиновским и Штейнбергером ⁽⁵⁾, следует приписать π^0_0 -мезону (изотопически скалярному π -мезону), который за исключением изотопического спина наследует почти все свойства обычного π^0 -мезона; обычный π^0 -мезон мы будем обозначать π^0_1 и будем считать, что масса его близка к массе π^\pm -мезонов. Старое обозначение нейтрального мезона π^0 мы используем, когда не различаем эти два типа мезонов.

π^0_0 -мезон должен взаимодействовать с нуклоном примерно столь же

* После того как значительная часть работы была закончена, мы получили рукопись статьи Я. Ямагучи, в которой также указывается на отсутствие прямых экспериментальных указаний против гипотезы о существовании изотопически скалярного π -мезона.

сильно, как и обычные π -мезоны. Так же как и обычный π_1^0 -мезон, π_0^0 -мезон нестабилен по отношению к распаду на два фотона:

$$\pi^0 \rightarrow 2\gamma.$$

Для времени жизни, сравнимого со временем жизни π_1^0 -мезона, техника регистрации γ -квантов еще не достигла того уровня, чтобы различать γ -кванты распада π_0^0 и π_1^0 . Заметим, что распад

$$\pi_1^0 \rightarrow \pi_0^0 + \gamma$$

сильно запрещен.

Если принять нашу гипотезу, то простая связь между сечением фоторождения π^- -мезонов, соотношением Пановского и S -фазами рассеяния перестает существовать, так как основной вклад в соотношение Пановского по нашей гипотезе дает π_0^0 -мезон. Тем самым отмеченное выше противоречие снимается.

Запишем сечение процесса

$$\pi^- + p \rightarrow \begin{cases} \pi_0^0 + n \\ \pi_1^0 + n \end{cases} \quad (1^0) \quad (1^1)$$

в области положительных энергий π^- -мезона.

Легко показать, что при малых энергиях π^- -мезонов понятия амплитуд рассеяния в состоянии с изотопическим спином $1/2 a_1$ и изотопическим спином $3/2 a_3$ сохраняют свой прежний смысл и сечение процесса (1¹) запишется в виде

$$\sigma(\pi^- \rightarrow \pi^0) = 4\pi \left\{ \frac{v_1^0}{v} \frac{2}{3} |a_3 - a_1|^2 + \frac{v_0^0}{v} \frac{1}{6} |a_0|^2 \right\}, \quad (2)$$

где v , v_1^0 и v_0^0 — скорости соответственно π^- -, π_1^0 - и π_0^0 -мезонов.

Амплитуду процесса (1⁰) можно найти из величины соотношения Пановского ($P = 1,66$), считая, что этот эффект полностью обусловлен π_0^0 -мезоном *:

$$a_0 = 0,27.$$

Таким образом, в области положительных энергий π^- -мезонов сечение рассеяния с перезарядкой может оказаться слишком большим. Эту трудность можно обойти двумя путями. Первый, наиболее простой, вариант заключается в том, что, используя некоторую свободу в выборе величины массы π_1^0 -мезона и величины a_0 , можно сделать сечение $\sigma(\pi^- \rightarrow \pi^0)$ совпадающим в пределах ошибок с измеренным на опыте и не прийти в противоречие с данными по эффекту Пановского. При этом в эффект Пановского будут, очевидно, давать вклад оба мезона.

Второй вариант заключается в том, что предполагается

$$a_1 \approx a_3. \quad (3)$$

Мы считаем, что величина $a_3 = -0,11$ определена хорошо из опытов по рассеянию π^+ -мезонов на водороде, поэтому наше предположение (3) означает изменение величины a_1 . Может показаться на первый взгляд, что такое изменение величины a_1 будет находиться в противоречии с экспериментальными данными по рассеянию π^- -мезонов малой энергии на водороде, которые дали для a_1 величину $+0,17$.

Мы, однако, обнаружили, что эти экспериментальные данные допускают также и другое решение, которое как раз соответствует нашему предпо-

* $\hbar = c = \mu = 1$.

ложению (3). Для более точного определения q_1 необходим такой же анализ, который был проведен при нахождении величины 0,17, но он не изменит соотношения (3). Если наше решение окажется верным, то оно даст ответ на один из наиболее интенсивно обсуждавшихся вопросов π -мезонной физики — вопрос о зависимости S -фаз от изотопического спина.

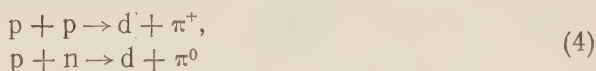
В области 40 Мэв новое решение приводит к значительно большей величине сечения взаимодействия π^- -мезонов с протонами, чем старое решение, вследствие уменьшения роли интерференции кулоновского и ядерного рассеяния в области больших энергий. (Эта интерференция положительна для старого решения и отрицательна для нового решения.) Этот результат не находится в противоречии с экспериментальными данными ⁽⁶⁾.

В области энергий π -мезонов ~ 60 Мэв и выше существенную роль в рассеянии начинают играть P -волны, кроме того в этой области зависимость фаз от энергии может существенно отличаться от ak^{2l+1} , где k — импульс мезона.

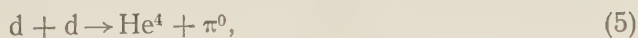
Поэтому анализ данных, в котором надо еще учесть возможное существование π_0^0 , носит довольно сложный и неоднозначный характер. Проявлений существования π_0^0 -мезона вообще следует ожидать вне области энергий π -мезонов 60—300 Мэв, так как в этой области основные закономерности мезонных явлений определяются резонансом в состоянии $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$, тогда как π_0^0 и нуклон в этом состоянии находиться не могут.

Изменение знака a_1 , а следовательно, и знака длины рассеяния π^- — р можно в принципе проверить, определив знак сдвига π -мезоатомного уровня в водороде; однако такой опыт осуществлен не был. Для других атомов величина π -мезоатомного сдвига с новым выбором фаз оказывается того же знака, что и раньше, но примерно в 5 раз больше наблюдаемой экспериментально, если принять, что теория Дезера и др. ⁽⁷⁾ справедлива. Однако теория взаимодействия мезонов со сложными ядрами пока оставляет желать много лучшего, и мы не склонны рассматривать эту трудность как полностью закрывающую нам второй вариант.

Можно думать, что одинаковость угловых распределений и отношение сечений 2 : 1, обнаруженные ⁽⁸⁾ для реакций



противоречат существованию π_0^0 . Это не так, ибо указанный результат означает только, что амплитуды для реакций (4) в состоянии с $T = 0$ малы по сравнению с амплитудами в состоянии с $T = 1$. Если учесть резонансное взаимодействие мезонов с одним из нуклонов в состоянии $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$, то это соотношение амплитуд не является несовместимым с существованием π_0^0 . Нам представляется, что экспериментальных данных, строго исключающих гипотезу, нет. Поэтому вопрос о ее прямой экспериментальной проверке является крайне желательным. К счастью, такую проверку можно осуществить довольно легко. Прямым доказательством существования π_0^0 была бы регистрация образования единичных π_0^0 -мезонов в реакциях, в которых участвуют только частицы с изотопическим спином, равным нулю. Наиболее удобна для этого эксперимента реакция



предложенная в работе ^{(1)*}.

Если наблюдение реакции (5) докажет существование π_0^0 , то появится необходимость заново исследовать довольно большой круг явлений, напри-

* Эта реакция также упоминается в рукописи Я. Ямагучи, хотя он утверждает, что она запрещена для псевдоскалярного π_0^0 -мезона. Мы не согласны с этим утверждением.

мер проблемы электромагнитной структуры нуклона, второго максимума во взаимодействии π^- -мезонов с протонами, образования и распадов странных частиц и многие другие.

Мы выражаем благодарность проф. Р. Е. Пайерлсу за постоянный интерес к работе и ценные обсуждения, доктору Л. Кастильо за критику и другим членам Отдела математической физики Бирмингемского университета за интересные дискуссии.

Отдел математической физики
Бирмингемского университета
Англия

Поступило
5 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Балдин, *Nuovo Cim.* (в печати). ² D. E. Nagle, R. H. Hildebrand, R. I. Plano, *Phys. Rev.*, **105**, 718 (1957); J. Orear, *Nuovo Cim.*, **4**, 854 (1956); M. C. Rinehart, K. C. Rogers, L. M. Lederman, *Phys. Rev.*, **100**, 883 (1955). ³ J. L. Cassels, *Proc. VII Ann. Rochester Conference*, 1957; J. Fischer, R. March, L. Marshall, *Phys. Rev.*, **109**, 533 (1958). ⁴ W. K. H. Panofsky, R. L. Amoldt, J. Hedley, *Phys. Rev.*, **81**, 565 (1951). ⁵ W. Chinowsky, I. Steinberger, *Phys. Rev.*, **93**, 586 (1953). ⁶ J. P. Perry, C. E. Angell, *Phys. Rev.*, **92**, 835 (1953); C. E. Angell et al., *Phys. Rev.*, **92**, 1327 (1953). ⁷ S. Deser, M. L. Goldberger, K. Bauman, W. Thirring, *Phys. Rev.*, **96**, 774 (1954). ⁸ R. H. Hildebrand, *Phys. Rev.*, **89**, 1090 (1953); R. A. Schuler, *Phys. Rev.*, **96**, 734 (1954).

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН, И. Б. СТАРЫЙ и Е. А. ЖУРАКОВСКИЙ

ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ K -СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ТИТАНА В КАРБИДАХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 19 V 1958)

Систематическое рентгеноспектроскопическое исследование карбидов и некоторых других фаз внедрения было начато сравнительно недавно (1-3). Эти исследования имеют целью получение нового экспериментального материала, могущего пролить свет на ряд нерешенных досих пор вопросов, касающихся природы сил химической связи и состояния атомов переходных элементов в этих соединениях. В выполненных до сих пор работах были изучены тонкая структура рентгеновского K -эмиссионного спектра титана (1, 2) и L -спектра поглощения молибдена (3) в карбидах и ряде других соединений.

Настоящая работа дополняет эти исследования данными, относящимися к K -спектрам поглощения титана в сплавах системы Ti — C с содержанием углерода от 12 до 24 вес. %. Способ изготовления сплавов и данные об их химическом составе уже приводились (2). Работа выполнялась на фокусирующем рентгеновском тубус-спектрографе, конструкция которого описана ранее (4). Радиус кривизны изогнутого кристалла кварца 260 см. Отражающие плоскости (10 $\bar{1}1$). Линейная дисперсия спектрографа 2,5 X/мм. Регистрация спектров фотографическая. При определении длин волн отдельных точек края поглощения титана в соединениях в качестве линий сравнения использовались линии L_{α_1} Au и K_{α_1} As во втором порядке отражения. Точность определения энергии $\sim 0,2$ эв. Как было выяснено в серии предварительных опытов, оптимальная плотность поглотителя ~ 5 мг/см²; она поддерживалась постоянной для всех изученных карбидов.

Усредненные по 6 независимым измерениям спектры поглощения титана в карбидах с различным содержанием углерода изображены на рис. 1. На этом же рисунке указаны (по (2)) положения последних K_{β_3} и K_{β_4} -линий испускания (заштрихованы) титана в тех же сплавах, а также положение и форма длинноволновой полосы поглощения (пунктирная линия), выде-

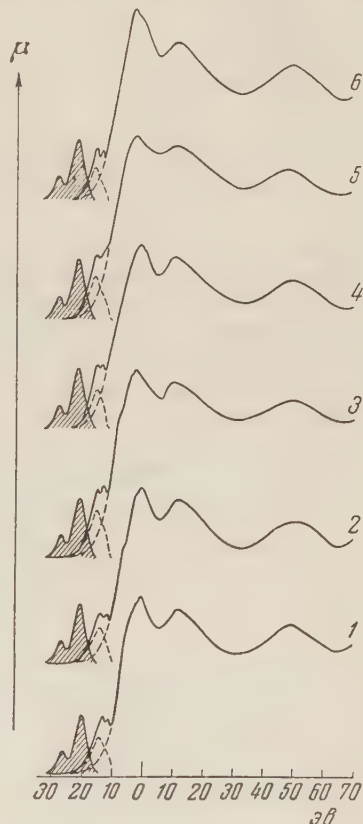


Рис. 1. Рентгеновские K -спектры поглощения и K_{β_3} -линии испускания (заштриховано) титана в карбидах с различным содержанием углерода. 1 — 24% C; 2 — 22% C; 3 — 19% C; 4 — 16% C; 5 — 14% C; 6 — 12% C. Пунктирной линией указана длинноволновая полоса поглощения

ленной из экспериментально наблюдаемого края поглощения титана в всех сплавах. Эта полоса появляется вследствие перехода $1s$ -электронов поглощающего атома на свободные $3d$ -уровни, которые частично перекрываются с np - и ns -уровнями энергии атомов титана в исследуемых соединениях. На рис. 2 рентгеновский спектр поглощения титана в карбиде сопоставлен со спектром этого элемента в двуокиси (рутил).

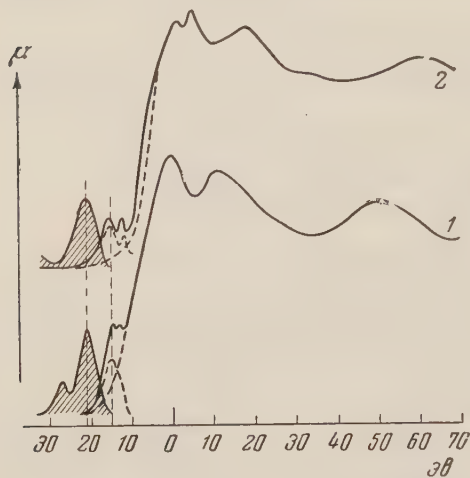


Рис. 2. Сопоставление рентгеновских K -спектров поглощения титана в карбиде (1) и двуокиси (рутиле) (2)

спектрах металлического атома в сплавах и двуокиси*. Это находится в хорошем согласии с тем, что было обнаружено в предыдущих исследованиях (1-3), и является новым подтверждением того, что результаты рентгеноспектроскопических исследований нельзя согласовать с гипотезой (7), согласно которой при образовании карбидов переходных элементов имеет место «металлизация» связи, выражающаяся в частичном заполнении $3d$ -энергетических уровней атомов переходных элементов.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Одесский педагогический институт
им. К. Д. Ушинского

Поступило
15 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Е. Вайнштейн, Ю. Н. Васильев, ДАН, **114**, 53 (1957). ² Э. Е. Вайнштейн, Ю. Н. Васильев, ДАН, **114**, 741 (1957). ³ Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 1387 (1957). ⁴ И. Б. Старый, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 798 (1956). ⁵ Э. Е. Вайнштейн, М. Н. Бриль, И. Б. Старый, ДАН, **122**, № 2 (1958). ⁶ Э. Е. Вайнштейн, И. Б. Старый, М. Н. Бриль, ДАН, **105**, 943 (1955). ⁷ Я. С. Уманский, Тр. Московск. ин-та стали, сборн. 20, 3, 1940.

* Наблюдаемое в спектрах поглощения титана в рутиле расщепление этой полосы связано с симметрией поля ближайшего окружения атома металла в соединении (5) и не обнаруживается, например, в спектре титана в анатазе (6).

И. П. ИВАНЕНКО

О РАВНОВЕСНОЙ ФУНКЦИИ УГЛОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ В КАСКАДНОМ ЛИВНЕ

(Представлено академиком Д. В. Скобельцыным 20 V 1958)

Определению функции распределения электронов в максимуме ливня посвящены работы многих авторов (¹⁻⁵), однако до сих пор проблеме нельзя считать окончательно решенной. Работа (¹) неоднократно критиковалась многими авторами (см., например, (²)). В работах (³⁻⁵) задача была решена без учета ионизационных потерь. В работе (²) поставленная задача была решена наиболее полно, однако использованный авторами численный метод решения столь сложен, что невозможно оценить точность полученных результатов. Во всех упомянутых работах использовалось приближение малых углов, рассеяние рассматривалось как многократное, причем задача решалась только для первичной частицы бесконечной энергии.

В настоящей работе в приближении многократного рассеяния получены формулы для функции углового распределения частиц в максимуме ливня с учетом ионизационных потерь в приближении малых и больших углов от первичной частицы бесконечной энергии. Получены формулы для искомой функции также в случае ливня от первичной частицы конечной энергии.

Исходные уравнения для функции распределения электронов $P(E_0, E, \vartheta)$ по энергии и углам в случае первичного электрона энергии E_0 , вертикально падающего на границу слоя вещества при $t = 0$, запишем в форме

$$\begin{aligned} -\frac{\cos \vartheta \delta(E_0 - E) \delta(\vartheta)}{2\pi} = & \int_E^\infty P_p(E_0, E', \vartheta) \varphi(E', E) dE' - \mu_e(E) P_p(E_0, E, \vartheta) + \\ & + \beta \frac{\partial P_p(E_0, E, \vartheta)}{\partial E} + \frac{E_k^2}{4E^2} \Delta_\vartheta P_p(E_0, E, \vartheta); \end{aligned} \quad (1)$$

$$\varphi(E', E) = 2\varphi'(E', E) + W_e(E', E - E); \quad \mu_e(E) = \int_0^E W_e(E, E') dE';$$

$$\varphi'(E', E) = \int_E^{E'} \frac{W_p(E'', E) W_e(E'', E)}{\sigma(E'')} dE''.$$

Здесь W_e и W_p — вероятности процессов радиационного торможения и образования пар, $\sigma(E)$ — суммарный коэффициент поглощения фотонов, Δ_ϑ — оператор Лапласа. Соответствующая функция распределения фотонов определяется выражением

$$\Gamma_p(E_0, E, \vartheta) = \frac{1}{\sigma(E)} \int_E^\infty P_p(E_0, E', \vartheta) W_e(E', E) dE'. \quad (2)$$

Считаем пока рассматриваемые углы $\vartheta \ll 1$, т. е. в (1) $\sin \vartheta$ заменяем на ϑ , а $\cos \vartheta$ на 1. Умножив уравнение (1) на $J_0(\lambda\vartheta)\vartheta$ и проинтегрировав по ϑ от 0 до ∞ , в результате получим:

$$\left[L + \beta \frac{\partial}{\partial E} \right] f(E_0, E, \lambda) = \frac{\delta(E_0 - E)}{2\pi}. \quad (3)$$

Здесь

$$f(E_0, E, \lambda) = \frac{\partial n(E_0, E, \lambda)}{\partial E};$$

$$n(E_0, E, \lambda) = \int_0^\infty N_p(E_0, E, \vartheta) J_0(\lambda\vartheta) \vartheta d\vartheta;$$

$$N_p(E_0, E, \vartheta) = \int_E^\infty P_p(E_0, E', \vartheta) dE'.$$

Оператор L определяется равенством

$$Lf(E_0, E, \lambda) = \int_E^\infty f(E_0, E', \lambda) \varphi(E', E) dE' - \left\{ \mu_e(E) + \frac{\alpha}{E^2} \lambda^2 \right\} f(E_0, E, \lambda);$$

$$\alpha = \frac{E_k^2}{4}; \quad E_k = 21 \text{ МэВ.}$$

Введем произвольную функцию U , удовлетворяющую условию $U(E, E_1, \lambda) = 0$ для $E < E_1$. Определим сопряженный оператор L^* . Тогда, умножив (3) на $U(E, E_1, \lambda)$ и проинтегрировав по E от 0 до ∞ , получим

$$\int_0^\infty f(E_0, E, \lambda) \left[L^* - \beta \frac{\partial}{\partial E} \right] U(E, E_1, \lambda) dE = \frac{U(E_0, E_1, \lambda)}{2\pi}. \quad (4)$$

Если функция U задана, то (4) можно рассматривать как интегральное уравнение для функции $f(E_0, E, \lambda)$. Предположим, что $U(E, E_1, \lambda)$ удовлетворяет уравнению

$$\left[L^* - \beta \frac{\partial}{\partial E} \right] U(E, E_1, \lambda) = \frac{\delta(E - E_1)}{2\pi}. \quad (5)$$

Тогда из (4) следует, что $U(E_0, E_1, \lambda) = f(E_0, E_1, \lambda)$, т. е. решение первоначального уравнения (3) эквивалентно решению (4). Можно использовать присоединенное уравнение (5) для получения уравнения, которому удовлетворяет функция $n(E_0, E, \lambda)$. Для этого проинтегрируем (5) по E_1 от E_2 до ∞ . После некоторых преобразований получим

$$\left[L^* - \beta \frac{\partial}{\partial E} \right] n(E_0, E, \lambda) = -\frac{1}{2\pi}. \quad (6)$$

Рассмотрим теперь уравнение

$$L^* n(E_0, E, \lambda) = -\frac{1}{2\pi}. \quad (7)$$

Это уравнение для преобразованной функции $N(E_0, E, \vartheta)$ без учета ионизационных потерь. Решение (7) было дано в работе (5):

$$n(E, E_1, \lambda) = 0 \quad \text{при } E < E_1;$$

$$n(E, E_1, \lambda) = \frac{E^2}{4\pi q} \{ (E^2 + p^2 \lambda^2) (E_1^2 + p^2 \lambda^2) \}^{-1/2} \quad \text{при } E > E_1; \quad p^2 = \frac{\alpha}{q}.$$

Функция $n(E, E_1, \lambda)$ имеет разрыв при $E = E_1$, поэтому (для $E^2 \gg p^2 \lambda^2$)

$$\frac{\partial n(E, E_1, \lambda)}{\partial E} = \frac{1}{2\pi q} (E_1^2 + p^2 \lambda^2)^{-1/2} + \frac{1}{2\pi q} E_1 \delta(E - E_1) (E_1^2 + p^2 \lambda^2)^{-1/2}. \quad (8)$$

Учитывая (8), уравнение (4) можно записать в форме

$$\frac{\partial n(E_0, E, \lambda)}{\partial E} - n(E_0, E, \lambda) \left[\frac{q(E^2 + p^2 \lambda^2)^{1/2}}{\beta E} + \frac{1}{E} \right] + \frac{E_0}{2\pi \beta E} = 0. \quad (4')$$

Его решение нетрудно найти:

$$n(E_0, E, \lambda) = \frac{1}{2\pi} \frac{E_0}{\beta} E^{qp\lambda/\beta+1} \{p\lambda + (E^2 + p^2 \lambda^2)^{1/2}\}^{-qp\lambda/\beta} \exp \{q(E^2 + p^2 \lambda^2)^{1/2}/\beta\} \times \\ \times \int_E^{E_0} \exp \{-q(x^2 + p^2 \lambda^2)^{1/2}/\beta\} \{p\lambda + (x^2 + p^2 \lambda^2)^{1/2}\}^{qp\lambda/\beta} x^{-qp\lambda/\beta-2} dx, \quad (9)$$

откуда, используя формулу обращения преобразования Фурье — Бесселя, получим в пределе при $E = 0$ явное выражение для функции $N_p(E_0, 0, \vartheta)$:

$$N_p(E_0, 0, \vartheta) := \frac{1}{2\pi} \frac{E_0}{qp} \frac{1}{\vartheta} \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} \frac{\vartheta^3}{qp} \left[H_0\left(\frac{\vartheta^3}{qp}\right) - Y_0\left(\frac{\vartheta^3}{qp}\right) \right] \right\}. \quad (10)$$

Отсюда при $\vartheta \ll qp/\beta$

$$N_p(E_0, 0, \vartheta) = \frac{1}{2\pi} \frac{E_0}{qp} \frac{1}{\vartheta} \quad (11)$$

и при $\vartheta \gg qp/\beta$

$$N_p(E_0, 0, \vartheta) = \frac{1}{2\pi} \frac{E_0}{\beta} \frac{qp}{\beta} \frac{1}{\vartheta^3}. \quad (12)$$

В работе (9) решение уравнения (1) было получено в форме ряда по полиномам Лежандра

$$N_p(E_0, E, \vartheta) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n^p(E_0, E) P_n(\cos \vartheta); \\ f_n^p(E_0, E) = \frac{2n+1}{4\pi} \frac{\varepsilon_0}{q} \varepsilon^{a_n+1} \{a_n + (\varepsilon^2 + a_n^2)^{1/2}\}^{a_n} \exp \{(\varepsilon^2 + a_n^2)^{1/2}\} \times \\ \times \int_{\varepsilon}^{\varepsilon_0} \exp \{-(x^2 + a_n^2)^{1/2}\} \{a_n + (x^2 + a_n^2)^{1/2}\}^{a_n} x^{-a_n-2} dx.$$

Здесь $a_n = 1/2 \varepsilon_k \{n(n+1)/q\}^{1/2}$; $\varepsilon = Eq/\beta$.

Используя явные выражения для сумм рядов $\sum_{n=0}^{\infty} P_n(x)$ и $\sum_{n=1}^{\infty} P_n(x)/n$, получим в пределе при $E = 0$ выражение для функции $N_p(E_0, 0, \vartheta)$:

$$N_p(\varepsilon_0, 0, \vartheta) = \frac{\varepsilon_0}{2\pi \varepsilon_k \sqrt{q}} \frac{1}{\sin(\vartheta/2)} + \frac{2\varepsilon_0}{\pi \varepsilon_k^2} \left\{ \ln \sin \frac{\vartheta}{2} + \ln \left(1 + \sin \frac{\vartheta}{2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{\varepsilon_0}{4\pi q} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 - 2(1 - 1/\alpha n)(1 + 1/n)^{1/2} + (1 - 2/\alpha)/n + 2/\alpha^2 n^2}{\alpha(1 + 1/n)^{1/2} + 1/n} \left(\frac{2}{2n+1} \right)^{1/2} \bar{P}_n(x) + \right. \\ \left. + \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon_0}{q} \left(\frac{1}{4} - \frac{\sqrt{q}}{\varepsilon_k} \right); \quad \alpha = \frac{\varepsilon_k}{2\sqrt{q}}. \quad (13)$$

Оставшийся ряд * абсолютно сходится быстрее, чем $n^{-2,5}$.

Пусть $\vartheta \ll 1$, тогда из (13) получим

$$N_p(E_0, 0, \vartheta) = \frac{E_0}{2\pi \rho q} \frac{1}{\vartheta}. \quad (14)$$

Для функции углового распределения в приближении больших углов, выведенной в (5) без учета ионизационных потерь при $E_0 = \infty$, получим

* Из оставшегося ряда можно выделить $\sum_{n=1}^{\infty} P_n(x)/n^2$ и т. д., которые выражаются через интегралы от производящей функции.

$$N_p(E_0, E, \vartheta) = \frac{E_0}{4\pi pq} \left\{ \frac{1}{\sin(\vartheta/2)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1-2n(1+1/n+k^2/n^2)^{1/2}}{n(1+1/n+k^2/n^2)^{1/2}} \left(\frac{2}{2n+1} \right)^{1/2} \bar{P}_n(x) \right\} + \frac{E_0}{4\pi q} \left(\frac{1}{E} - \frac{2}{p} \right); \quad k^2 = \frac{E^2}{p^2}. \quad (15)$$

Оставшийся ряд абсолютно сходится быстрее, чем $n^{-2.5}$. При $\vartheta \ll 1$

$$N_p(E_0, E, \vartheta) = \frac{E_0}{2\pi pq} \frac{1}{\vartheta}, \quad (16)$$

что совпадает с выражением, полученным в (5) в приближении малых углов.

Для соответствующей функции, выведенной при конечных E_0 (5), получим

$$N_p(E_0, E, \vartheta) = \frac{E_0^2}{4\pi qp^2} \left\{ -2 \ln \sin \frac{\vartheta}{2} - 2 \ln \left(1 + \sin \frac{\vartheta}{2} \right) + \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2}{2n+1} \right)^{1/2} \bar{P}_n(x) \frac{2n+1-2n\{(1+1/n+k_1^2/n^2)(1+1/n+k^2/n^2)\}^{1/2}}{n^2\{(1+1/n+k_1^2/n^2)(1+1/n+k^2/n^2)\}^{1/2}} \right\} + \frac{E_0}{E} \frac{1}{4\pi q}, \\ k_1^2 = E_0^2 p^2. \quad (17)$$

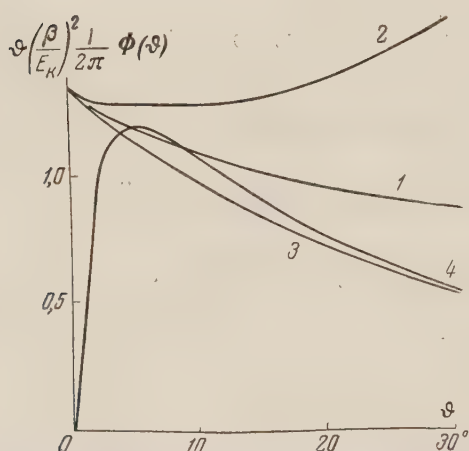


Рис. 1. Функции углового распределения электронов в максимуме ливня. 1 — полное число частиц в приближении малых углов; 2 — то же в приближении больших углов; 3 — число частиц с энергией больше E в приближении больших углов. 1, 2, 3 — $E_0 = \infty$; 4 — то же, что и 3, но для конечной E_0 , $K_1 = 15$, $K = 2$

Оставшийся ряд абсолютно сходится быстрее, чем $n^{-2.5}$. При $\vartheta \ll 1$ получаем:

$$N_p(E_0, E, \vartheta) = \frac{E_0^2}{2\pi qp^2} \left\{ -\ln \frac{\vartheta}{2} \right\}. \quad (18)$$

Аналогично в приближении малых углов

$$N_p(E_0, E, \vartheta) = \frac{E_0^2}{4\pi qp^2} \int_0^{\infty} \frac{J_0(u) u du}{(z_0^2 + u^2)^{1/2} (z^2 + u^2)^{1/2}};$$

$$z = \frac{E\vartheta}{p}; \quad z_0 = \frac{E_0\vartheta}{p}.$$

Известно, что $\vartheta \rightarrow 0$ соответствует $u \rightarrow \infty$. Поэтому, разложив $(z_0^2 + u^2)^{-1/2}$ по степеням u^{-1} получим

$$N_p(E_0, E, \vartheta)_{\vartheta \rightarrow 0} = \frac{E_0^2}{2\pi qp^2} \left\{ -\ln \frac{\vartheta}{2} \right\}. \quad (19)$$

Таким образом, формулы (10), (13), (15) строго применимы только при $E_0 = \infty$. При любом конечном значении E_0 характер поведения $N_p(E_0, E, \vartheta)$ резко меняется по сравнению с $E_0 = \infty$. Результаты расчета функции углового распределения представлены на рис. 1.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Moliere, Vorträge über kosmische Strahlung, Berlin, 1953, S. 446. ² J. Nishimura, K. Kamata, Progr. Theor. Phys., **6**, 262 (1951). ³ M. H. Kalos, J. M. Blatt, Austral. J. Phys., **7**, 543 (1954). ⁴ B. A. Chartress, H. Messel, Phys. Rev., **99**, 1604 (1955). ⁵ С. З. Беленький, ЖЭТФ, **15**, 7 (1945). ⁶ И. П. Ивненко, ЖЭТФ, **32**, 333 (1957).

ФИЗИКА

И. Г. КЕСАЕВ

О ВНУТРЕННЕЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ДУГИ С ХОЛОДНЫМ КАТОДОМ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 13 V 1958)

При исследовании процесса становления дуги и ее устойчивости в том или ином конечном состоянии до последнего времени считалось допустимым ограничиваться чисто феноменологической постановкой вопроса, предложенной Кауфманом более 50 лет назад (¹⁻⁵). При этом индивидуальные свойства дуги сводились к падающей вольт-амперной характеристике, а ее конечное состояние рассматривалось по существу как устойчивое*. В таком виде теория устойчивости дуги не способна служить даже в качестве первого приближения к действительности. Как показывают наблюдения, обширный класс дуг с металлическими катодами характеризуется внутренней неустойчивостью не только в переходных режимах, но и в любом конечном состоянии. Явления внутренней неустойчивости дуги обнаруживаются при любых условиях внешней цепи, в частности, при ее параметрах, исключающих возможность раскачки малых флуктуаций тока и генерирования колебаний системы с отрицательным сопротивлением (сильно затухающий, аperiodический контур).

Естественным критерием устойчивости каждого стационарного** разряда является его способность пребывать неограниченное время при неизменных значениях тока, либо напряжения. Ниже указан ряд особенностей дуги с холодным катодом, несовместимых с этим критерием.

К очевидным проявлениям неустойчивости дуги следует отнести ее самопроизвольные погасания в области малых токов. Для дуги со ртутным катодом эта область простирается от 0,1а до 7—10а, причем с увеличением тока вероятность погасаний постепенно уменьшается (⁶⁻⁸). При токах выше 7а погасания уже настолько редки, что получение информации о них становится затруднительным (⁸). На этом основании до сих пор было принято относить явления неустойчивости исключительно к указанной промежуточной области токов (⁶). Такая интерпретация явлений, однако, противоречит фактам. В том, что неустойчивость заложена в самой природе дуги, убеждают характерные для металлических дуг процессы непрерывного деления и распада катодного пятна (⁹), представленные схематически на рис. 1. На нем каждое разветвление линии изображает деление пятна на две части. Одно из вновь образовавшихся пятен вскоре распадается, пройдя жизненный цикл той или иной длительности τ . Другое пятно, которое удобно назвать «несущим эстафету», поддерживает дугу до нового акта деления. Интервалы

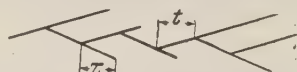


Рис. 1. Схематическое изображение деления катодного пятна на металлических катодах при развертке процесса во времени.

* Колебательный режим дуги, предсказываемый теорией при некоторых частных условиях внешней цепи, может быть легко исключен путем соответствующего выбора параметров цепи.

** Т. е. разряда, поддерживаемого источником постоянного напряжения.

времени t между последовательными актами деления распределены в узкой области значений. Для ртутного катода средние значения того и другого интервалов по порядку величины составляют 10^{-5} сек. Таков же характер явлений на многих других металлах. Данные о систематическом делении и распаде пятен могут быть истолкованы лишь как свидетельство неустойчивости катодного пятна на холодном катоде при низких давлениях. Вполне естественно связать погасание дуги с указанной неустойчивостью пятна, но тогда необходимо объяснить несоответствие между величиной τ и средней продолжительностью горения дуги.

Анализ явлений погасания дуги и поведения пятна при малых и больших токах приводит к выводу, что процесс поддержания дуги представляет собой непрерывное чередование циклов затухания и циклов восстановления пятна посредством импульсов напряжения, в формировании которых участвует индуктивность, всегда имеющаяся в цепи. Действительно, любое уменьшение тока в пределах распадающегося автономного пятна сопровождается увеличением напряжения на электродах. Если на катоде имеются еще и другие центры эмиссии, то этот подъем легко компенсируется увеличением их эмиссионного тока и, следовательно, не может предотвратить начавшийся распад данного пятна. Роль импульса напряжения в этом случае сводится к перераспределению тока между отдельными пятнами и к регулированию их количества, причем отклонение напряжения от среднего должно быть незначительным. Когда на катоде остается одно единственное «несущее эстафету» пятно, напряжение увеличивается до тех пор, пока не наступит новый прилив его жизнедеятельности, если это возможно при существующих условиях. В результате восстановительного действия ряда импульсов продолжительность горения дуги в том и другом случае оказывается резко увеличенной по сравнению с τ . Надежность этого процесса определяется его автоматизмом и зависит от тока, чем и объясняются относительная долговечность дуги и уменьшение вероятности ее погасаний с ростом тока. Покажительно, что продолжительность горения дуги становится очень большой как раз при токах, при которых разряд распределяется в среднем между несколькими катодными пятнами. Восстановление дуги при таких условиях протекает по типу перераспределения тока между отдельными пятнами, что сопряжено с меньшей вероятностью погасаний.

Сделанные выводы о неустойчивости дуги и механизме ее восстановления были подтверждены рядом экспериментов, в которых источником напряжения (130 в) служила аккумуляторная батарея. Путем уменьшения расстояния между катодом и анодом до 0,3—0,4 см из разнообразных колебательных процессов дуги (¹⁰) был выделен искомый тип колебаний с катодной локализацией. Особенный интерес представляло исследование колебаний в условиях дуги с фиксированным пятном, так как в этом случае имеется уверенность, что природа колебаний не связана с хаотическим перемещением пятна по катоду и с сопутствующими явлениями. Пятно фиксировалось на границе смачивания молибденовой полоски, имевшей форму треугольника, одна из вершин которого выступала над поверхностью ртути. Против фиксатора в аноде имелось отверстие диаметром около 7 мм, сквозь которое световой поток от пятна попадал на фотоумножитель с сурьмяно-цезиевым катодом. С помощью двухлучевого осциллографа производились одновременные наблюдения колебаний напряжения и светового потока. На пути последнего располагался дополнительно объектив, с помощью которого изображение катода проектировалось в плоскости диафрагмы фотоумножителя, позволявшей исследовать раздельно световой поток, исходивший из катодного пятна и из остальных частей разряда. Таким образом было установлено, что основным источником светового потока и его колебаний являлось катодное пятно. Одна из типичных осциллограмм колебаний дуги с фиксированным пятном при токе 1,4 а и аperiодических условиях разрядной цепи приведена на рис. 2 а. На ней верхний луч указывает изменение анодного напряжения, а нижний — изменение светового потока катодного пятна. Один луч пред-

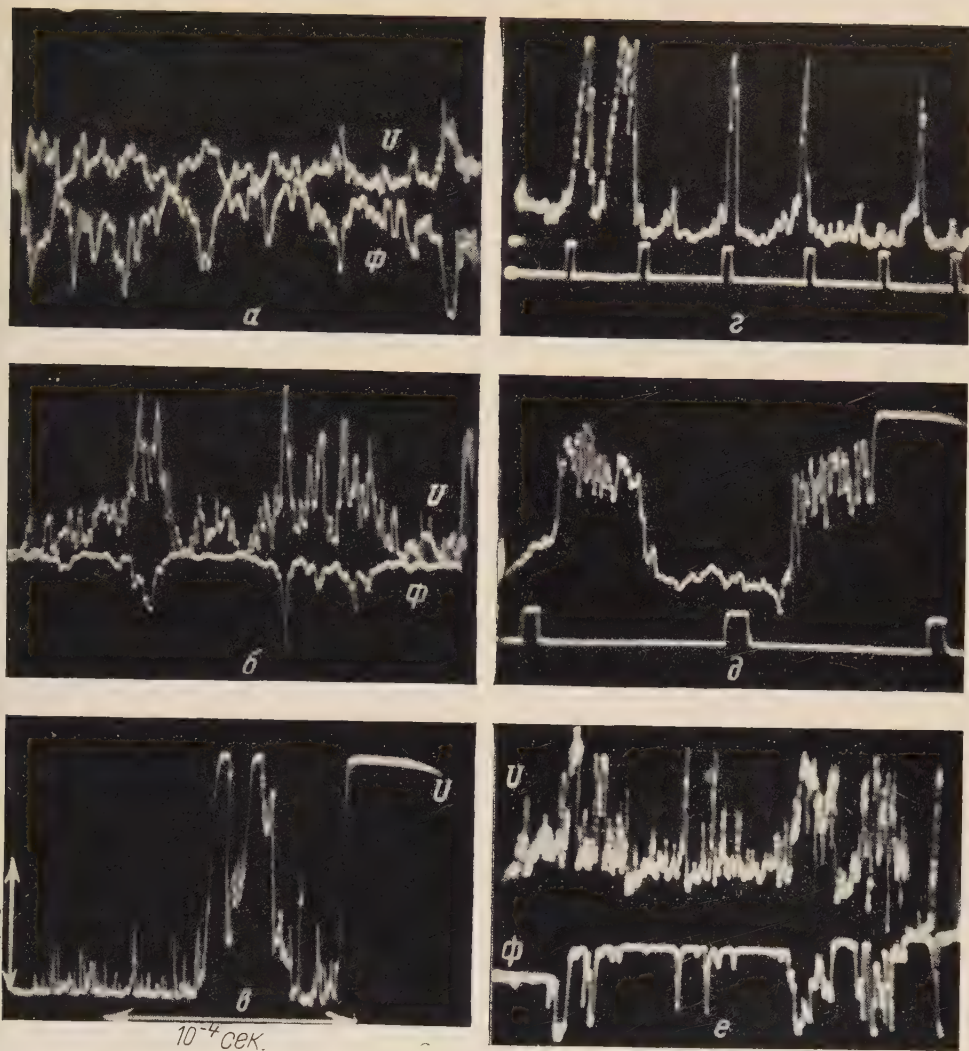


Рис. 2

Рис. 2. Осциллограммы колебаний напряжения (U) короткой дуги и светового потока (Φ) катодного пятна; а, б, в — фиксированное пятно, масштаб 0,5 в, 10^{-4} сек.; г, д, е — бегающее пятно, масштаб 1 в 10^{-4} сек.

Рис. 3. Спектрограммы свечения катодной области ртутной дуги с добавкой различных количеств Ne: а — 20 мм рт. ст., б — 7 мм, в — 0,5 мм

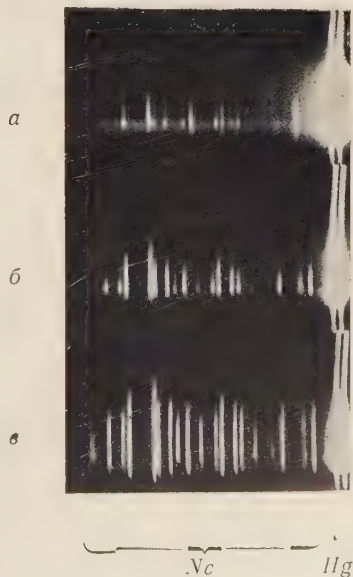


Рис. 3

ставляет почти зеркальное отображение другого, что свидетельствует о синхронности, а вместе с тем о катодном происхождении колебаний. Амплитуда колебаний напряжения по порядку величины составляет 0,1 в при среднем значении напряжения горения дуги 7,5 в. По виду осциллограмм можно было предположить, что колебания являются результатом наложения импульсов, исходящих от многих эмиссионных центров. Так как, согласно данным Тонкса (¹¹), на каждый такой центр приходится в среднем ток около 0,2 а, имелась надежда разрешить колебания на отдельные импульсы, уменьшая ток до десятых долей ампера. Ждущая развертка осциллографа спускалась согласованно с внезапным уменьшением тока с той или иной задержкой. Благодаря этому оказывалось возможным исследовать поведение пятна от момента уменьшения тока до обрыва дуги. На рис. 2 б представлена одна из осциллограмм, полученных при уменьшении тока до 0,27 а. На ней согласованные колебания напряжения и светового потока, действительно, приобретают форму одиночных или расположенных группами импульсов. Амплитуда импульсов напряжения колеблется от 0,01 до 0,6 в. Длительность одиночных импульсов с учетом поправки на искажения усилителя составляет не более 10^{-7} сек. Того же порядка оказывается время погасания дуги. Чаще всего на осциллограммах импульсы с большой амплитудой располагаются группами. С уменьшением тока от 1 до 0,08 а амплитуда импульсов в группах возрастает, но в то же время появляются совершенно гладкие участки осциллограмм длительностью до 10^{-5} сек. и несколько более (рис. 2 в). Обычно на одну из групп импульсов с большой амплитудой приходится обрыв дуги, откуда следует, что появление группы всегда соответствует критическому состоянию катодного пятна, которое может разрешиться восстановлением либо погасанием дуги, в зависимости от стечения случайных обстоятельств. При токах менее 0,07 а катодное пятно уже не может существовать.

Многое из сказанного может быть отнесено к дуге со свободно бегающим пятном, хотя в этом случае амплитуда колебаний оказывается в несколько раз больше. Групповое расположение импульсов и обрыв дуги на одной из групп в условиях дуги с бегающим пятном иллюстрируют осциллограммы напряжения на рис. 2 г, д. Они вскрывают еще одну особенность колебаний: на фоне импульсов с амплитудой около 0,5 в, следующих друг за другом с периодом $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ сек., также периодически появляются группы импульсов с амплитудой 5—6 в и интервалами порядка 10^{-4} сек. Двойная периодичность в поведении пятна может служить выражением неустойчивости двух типов — электродинамической и энергетической, что следует связать с резкой концентрацией тока в пределах катодного пятна. Амплитуда импульсов высоковольтной группы приблизительно равна разности между потенциалами ионизации (10,39 в) и возбуждения (4,89 в) ртутного пара. Это обстоятельство внушает мысль, что при критических условиях существования пятна эффективность ступенчатой ионизации в области отрицательного свечения резко падает, вследствие чего катодное падение увеличивается до тех пор, пока электроны не приобретут энергию, достаточную для прямой ионизации ртутного пара. Одной из причин этого может служить уменьшение плотности нейтральных частиц в области отрицательного свечения в результате остывания или взрывных явлений перегрева ртути в районе пятна.

Предложенная интерпретация механизма восстановления дуги может быть подтверждена с помощью простого опыта. Если в трубку со ртутным катодом добавить неон при давлении от 0,1 до 30 мм рт. ст., то в катодной области дуги появляется красное мерцающее свечение, интенсивность которого возрастает с уменьшением тока. Появление свечения Не доказывает, что средняя энергия электронов временами приближается к 16,8 эв. С помощью двухлучевого осциллографа и фотоумножителя с кислородно-цезиевым катодом, снабженного дополнительно красным светофильтром, было установлено, что импульсы свечения Не появляются одновременно с импульсами напряжения, если амплитуда последних достигает 5—6 в (осцил-

дограмма 2 е). Перемещая изображение дуги в плоскости диафрагмы фотоумножителя, легко убедиться в том, что источником быстрых электронов является катодное падение. Указанный вывод подтверждается неравномерным распределением оптической плотности вдоль линий Ne на спектрограммах рис. 3, снятых при возрастающих давлениях инертного газа. При фотографировании спектра уменьшенное перевернутое изображение дуги фокусировалось в плоскости щели спектрографа таким образом, что изображение катодного пятна часто пересекало щель в ее верхней части. Яркость линий Ne убывает при удалении от катодного пятна тем более резко, чем выше давление Ne. Этот опыт доказывает катодное происхождение быстрых электронов, а вместе с тем нестабильность самого катодного падения.

Приведенные данные о колебаниях напряжения короткой дуги подтверждают сделанные в работе выводы о внутренней неустойчивости дуги с холодным катодом. Ни по амплитуде, ни по форме эти колебания не могут быть отождествлены со статистическими флуктуациями тока, присущими каждому разряду. Колебания наблюдаются при любых, в том числе очень больших, разрядных токах, откуда следует, что неустойчивость не является исключительным свойством дуги в области малых токов. Физическим основанием для такого заключения является то, что с увеличением тока пятно лишь дробится на все большее число частей, каждая из которых по-прежнему остается неустойчивой. С увеличением тока, однако, облегчаются условия восстановления дуги, вследствие чего амплитуда импульсов напряжения уменьшается. Результатом уменьшения импульсов оказывается так называемая падающая характеристика короткой дуги, т. е. уменьшение средних значений напряжения горения дуги с ростом тока.

Рассмотренная неустойчивость катодного пятна хорошо объясняет высокую мобильность пятна и его тенденцию к непрерывному делению.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
7 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Kaufmann, Ann. Phys., 2, 158 (1900). ² W. Dallenbach, Phys. Zs., 27, 101 (1926). ³ H. E. Yves, J. Frankl. Inst., 198, 437 (1924). ⁴ Л. Леб, Основные процессы электрических разрядов в газах, М., 1950. ⁵ R. Rompe, W. Weisel, Ann. Phys., 1, 350 (1947). ⁶ P. L. Copeland, W. H. Sparing, J. Appl. Phys., 16, 302 (1945). ⁷ C. W. Lufcy, P. L. Copeland, J. Appl. Phys., 16, 740 (1944). ⁸ H. V. Bertele, Brit. J. Appl. Phys., 3, 358 (1952). ⁹ И. Г. Кесаев, ДАН, 113, 71 (1957). ¹⁰ В. Л. Грановский, Л. Н. Быховская, ДАН, 49, № 5 (1945); ЖЭТФ, 16, 823 (1946). ¹¹ L. Tonks, Physics, 6, 294 (1935).

Член-корреспондент АН СССР С. Э. ФРИШ и Н. А. МАТВЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗДЕЛЕНИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Прохождение постоянного электрического тока через смесь газов вызывает, как известно, их разделение. Существует два предположения о механизме этого разделения: 1) разделение вызвано переносным движением положительных ионов по направлению к катоду ⁽¹⁾; 2) разделение вызвано переносным движением к аноду нейтральных атомов, возникающим под влиянием ударов электронов ⁽²⁾.

Существование переносного движения ионов в разряде было непосредственно подтверждено одним из нас совместно с Ю. М. Каганом ⁽³⁾ по наблюдению доплеровского смещения ионных линий. Таким образом, роль переносного движения ионов в процессе разделения газов должна несомненно существовать. Эта точка зрения подтверждается еще следующим фактом: при разделении газов у катода повышается концентрация газа с более низким потенциалом ионизации. Так и должно быть при разделении за счет переносного движения ионов, так как в разряде концентрация ионов газа с более низким потенциалом ионизации выше, чем ионов с более высоким потенциалом ионизации. Тем не менее существующий экспериментальный материал недостаточен для полного выяснения механизма разделения газов при электрическом разряде. Поэтому нами было произведено систематическое исследование разделения газов при разряде в смеси инертных газов.

Большинство ранее выполненных экспериментальных работ страдало тем существенным недостатком, что изменение состава смеси определялось по изменению спектрального излучения вдоль столба разряда. Однако такой метод не может дать количественных сведений об изменении концентрации компонентов, так как интенсивность спектральных линий определяется не только концентрацией данного газа, но и условиями возбуждения, которые при наличии разделения неодинаковы в различных частях положительного столба. Для избежания этого недостатка мы отсасывали из приэлектродных частей пробы газа, которые затем подвергались количественному спектральному анализу ⁽⁴⁾.

Применявшаяся в работе разрядная трубка изображена на рис. 1, где *A* и *B* — два сосуда емкостью 400 и 1600 см³, в которых расположены нителевые электроды; сосуды соединены трубкой диаметром 1 см, длина трубки менялась в различных опытах от 25 до 150 см; *a* и *b* — места отсасывания проб. В трубку вводился ряд зондов для измерения электрических характеристик разряда. Трубка питалась постоянным током напряжения 1,5 кв. Направление разрядного тока бралось такое, чтобы в меньшем сосуде *A* повы-

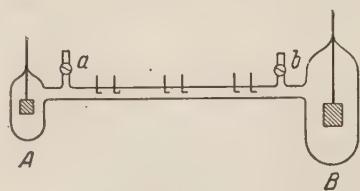


Рис. 1. Разрядная трубка

шалась концентрация того компонента, который присутствовал в смеси в меньших количествах. Все опыты производились на бинарных смесях гелия, неона и аргона, причем, как правило, один из компонентов брался в количествах значительно меньших, чем другой (в виде примеси). Степень разделения характеризовалась либо отношением концентрации примеси в обогащенной пробе к ее концентрации в исходной смеси $C_{об}/C_0$, либо отношением разности концентраций примеси на обоих концах трубки к ее концентрации в исходной смеси $\Delta C/C_0$.

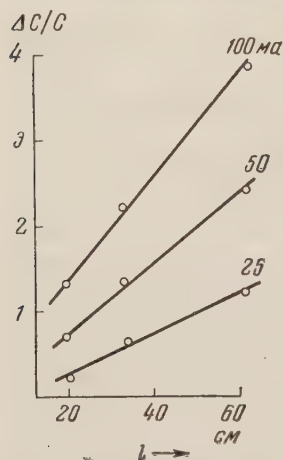


Рис. 2. Зависимость разделения смеси аргон — гелий от длины трубки

Ошибка измерения складывалась из ошибок спектрального анализа и ошибок, связанных с самим процессом разделения. Средний арифметический разброс значений относительного изменения концентрации примеси составлял 5—10% измеряемой величины.

При включении разряда концентрация компонентов в сосудах А и В начинает сперва быстро меняться, а затем достигает стационарного значения. Это стационарное значение достигается, очевидно, при условии, когда число частиц, переносимых в единицу времени под действием электрических сил, равно числу частиц, диффундирующих в обратном направлении из-за градиента концентраций. Время установления равновесия линейно возрастает с увеличением давления смеси и мало зависит от силы тока и концентрационного состава смеси. С увеличением длины разрядной трубки время разделения увеличивается. При длине трубки 150 см, давлении 1,6 мм рт. ст. и силе тока 50 ма для смеси аргон — гелий оно достигало 20 мин. Кроме времени установления стационарного состояния определялось также время перемешивания разделенной смеси после выключения разряда. Оказалось, что время перемешивания приблизительно равно времени разделения смеси. Для всех последующих измерений пробы отбирались из разряда после достижения стационарного состояния.

Установлены следующие основные зависимости:

1) Величина разделения $\Delta C/C$ растет линейно с увеличением длины трубки. На рис. 2 приведены результаты измерений для смеси аргон — гелий с содержанием аргона 1,3% для трех трубок, в которых расстояние между отростками для отбора проб газа составляло 19; 34 и 61 см; давление смеси равнялось 1,5 мм.

2) С увеличением давления в области малых давлений (0,5—1,5 мм) наблюдается заметное увеличение разделения. При больших давлениях (1,5—4 мм) степень разделения меняется мало. Зондовые измерения указывают на приблизительно такую же зависимость продольного градиента потенциала от давления.

3) С увеличением силы разрядного тока степень разделения вначале растет приблизительно линейно с током, а затем медленнее. При достаточной силе тока небольшая примесь легкоионизируемого компонента практически полностью отделяется от основного компонента смеси. Например, в смеси аргон — гелий содержание аргона, первоначально равное 3%, уменьшается у анода при силе разрядного тока 500 ма до $\sim 10^{-3}\%$. По зондовым измерениям в смеси инертных газов всегда наблюдается уменьшение продольного градиента потенциала с увеличением силы разрядного тока.

4) С увеличением концентрации легкоионизируемой примеси степень разделения снижается, а ее зависимость от давления становится менее выраженной. Также с увеличением концентрации легкоионизируемого компонента медленнее возрастает степень разделения с увеличением силы тока. Если примесью является трудноионизируемый газ, разделение происходит

в очень слабой степени. Оно несколько возрастает с увеличением концентрации трудновозбудимого компонента. Например, в случае небольших примесей гелия к аргону разделение практически отсутствует, и лишь когда количество гелия достигает приблизительно половины, наблюдается некоторое разделение.

5) Зависимость разделения от потенциалов ионизации компонентов смеси не может быть выявлена в чистом виде, так как при замене одних газов другими меняются не только потенциалы ионизации, ни и атомные веса. Однако в области не очень больших концентраций легкоионизируемой примеси степень разделения для всех исследованных смесей тем выше, чем больше разность потенциалов ионизации компонентов.

Приведенные результаты качественно объясняются гипотезой, что основным процессом, вызывающим разделение газов, является переносное движение ионов. Прибавление легкоионизируемого компонента, даже в малых количествах, как известно, ведет к заметному снижению электронной температуры, что в свою очередь ведет к сильному снижению степени ионизации трудновозбудимого компонента. Таким образом объясняется возможность сильного разделения при малых примесях легковозбудимого компонента. Чем больше разность потенциалов ионизации компонентов смеси, тем больше разность в концентрации их ионов и тем сильнее выражен эффект разделения.

Для более детального объяснения наблюдаемых закономерностей надо одновременно учитывать зависимость скорости переносного движения ионов от условий разряда и роль диффузии.

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
13 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. J. D r u y v e s t e i n, Physica, 2, 255 (1935). ² F. S k a u p y, Zs. f. Phys., 2, 213 (1920). ³ С. Э. Ф р и ш, Ю. М. К а г а н, ЖЭТФ, 17, 577 (1947); 18, 519 (1948); Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 358 (1948). ⁴ С. Э. Ф р и ш, Е. Я. Ш р е й д е р, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 465 (1949); О. П. Б о ч к о в а, Е. Я. Ш р е й д е р, Спектральный анализ газовых смесей, 1955.

Л. А. РОЗЕНБЕРГ

О ЗОНАЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ БАКТЕРИЙ В ВОДЕ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ И СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ
ТИХОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 10 V 1958)

Первые экспедиционные исследования бактериального населения дальневосточных морей были нами начаты на экспедиционном судне «Витязь» в 1949 г. За срок до 1956 г. обследована значительная часть северо-западной части Тихого океана и морей Берингова, Охотского и Японского. Бактериологические анализы воды проведены на 122 станциях. Накопилось большое количество материалов, как по общему счету бактерий в воде и грунте указанных районов океана, так и по учету сапрофитных бактерий путем посева 1 мл воды в чашки Петри с рыбо-пептонным агаром, приготовленным на морской воде^(2, 3). В распределении сапрофитных бактерий наметились определенные закономерности. Настоящее сообщение обобщает полученные материалы по распределению сапрофитных бактерий в воде дальневосточных морей и северо-западной части Тихого океана.

Данные микробиологических анализов были обработаны статистическим путем, когда пробы воды различных районов океана в зависимости от численности бактерий были разбиты на 6 групп — независимо от глубины взятия образца для анализа. Число проб каждой группы выражено в процентах от общего числа анализов, проведенных в данном районе.

Кроме того, для поверхностного слоя воды мощностью в 100 м было определено среднее число бактерий в 1 мл, и эти данные нанесены на карту.

Многочисленные исследования сапрофитных бактерий в море и пресных водах показывают хорошую корреляцию их численности с наличием легко усвояемого органического вещества^(1, 4). С этой точки зрения географическое распределение численности бактерий в Тихом океане и относящихся к нему морях могло бы, как нам кажется, характеризовать и интенсивность самого процесса круговорота веществ, особенно в поверхностных горизонтах моря, где наиболее интенсивно идут процессы образования органического вещества в процессе фотосинтеза.

Зональное распределение бактерий представлено в табл. 1.

Как видно из нее, воды Берингова моря наиболее бедны бактериями. В 42% проб 1 мл воды вовсе не содержит бактерий, и в 46% проб их численность не превышает 2 клеток в 1 мл воды. Это море является наиболее северной, а к тому же и обособленной зоной. Воды Охотского моря несколько богаче бактериями: 14% проб содержат более 5 клеток в 1 мл. Богаче бактериями воды Японского моря. Здесь процент проб, лишенных бактерий, в два раза меньший, чем в Охотском море, и процент проб с бактериальной численностью более 5 клеток в 1 мл воды составляет 11% против 14% для вод Охотского моря. Такое уменьшение процента проб с высоким содержанием бактерий для вод Японского моря, по всей вероятности, объясняется тем,

Таблица 1

Распределение бактерий в водах дальневосточных морей и сев.-зап. части Тихого океана (цифры показывают число проб с соответствующим количеством бактерий в 1 мл, выраженный в процентах от общего числа анализов)

	Число бактерий в 1 мл					
	0	< 1	1—2	2—5	5—10	>10
Берингово море, 65—53° с. ш.	42,3	25,9	20,2	10,6	0,0	1,0
Охотское море, 62—48° с. ш.	29,6	7,9	33,5	15,1	7,9	6,0
Японское море, 47—38° с. ш.	15,1	16,9	27,3	29,7	8,1	2,9
Тихий океан, сев.-зап. часть						
Северный район; 55—42° с. ш.	23,3	12,7	21,4	24,2	4,8	13,6
Средний район, 42—38° с. ш.	1,3	9,5	9,5	21,6	14,9	43,2
Южный район, 38—22° с. ш.	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	98,0

ито экспедиционные сборы в этом море проведены зимой при более низких температурах воды. Во всех остальных районах мы работали в летне-осенних рейсах, поэтому и полученные данные более сравнимы, чем цифры для Японского моря. Поскольку по всем бактериологическим анализам мы более высоко оцениваем воды Японского моря, следует ожидать и большего содержания в них бактерий в летний и осенний периоды года.

Еще более богаты бактериями воды северо-западной части Тихого океана, которые мы делим соответственно на три района: 1) северный — от 55 до 42° с. ш., 2) средний — от 42 до 38° с. ш. и 3) южный — от 38 до 22° с. ш. В северном районе не обнаружено бактерий в 23,3% проб воды, в среднем районе — в 1,3%. В южном районе бактерии встречаются во всех пробах воды. Обратное отношение наблюдается в распределении проб воды, богатых бактериями. В северном районе 18% проб с численностью свыше 5 бактерий в 1 мл воды, в среднем районе 58%, а в водах южного района все пробы содержат свыше 5 бактерий в 1 мл.

Еще нагляднее географическая зональность в распределении бактерий в поверхностных пробах воды дальневосточных морей и северо-западной части Тихого океана представлена на приводимой карте (рис. 1). На карте районы с одинаковым количеством бактерий обозначены соответствующей штриховкой. В изученных районах в зависимости от численности бактерий могут быть выделены 6 зон, которые размещаются на карте по направлению с севера на юг.

Весьма интересно, что наши исследования вод Охотского и Берингова морей, как это видно на карте, показывают наличие провинции с повышенным содержанием бактерий: в северо-западной части Охотского моря на широтах 62—55° и западной части Японского моря на широтах 43—42° по численности бактерий эти провинции мы относим к 2-й зоне с содержанием от 1 до 5 клеток в 1 мл, а также в юго-восточной части Японского моря на широтах 44—37° (эта провинция представляет собой 3-ю зону с численностью бактерий от 5 до 10 клеток в 1 мл). Такое распределение бактерий коррелирует с гидрологическими и зоологическими показателями.

Далее, на карте видно, что в широтном направлении 42° является резкой границей, севернее которой расположены первые три зоны пониженного содержания бактерий в воде (не превышающих 10 клеток в 1 мл), а южнее которой расположены вторые три зоны повышенной численности бактерий (десятки и сотни клеток в 1 мл воды). Максимальное количество бактерий (свыше 500 клеток в 1 мл воды) приурочено к широтам 32—20° (6-я зона). Можно ожидать дальнейшего повышения численности бактерий в поверхностных пробах воды Тихого океана вплоть до экватора.

Таким образом, выявлена закономерность географического распределения бактерий в водах северо-западной части Тихого океана и прилегающих к советским берегам дальневосточных морей. Численность бактерий, по

средним данным, увеличивается по направлению с севера на юг. Наиболее четко выражена зональность в распределении сапрофитных бактерий в водах открытой части океана. Японское и Охотское моря являются береговыми, и тут все несколько осложнено. Намечены 6 зон (см. рис. 1), отличающиеся количеством бактерий зона : 1) от 65 до 55° с. ш.—до 1 бактерии в 1 мл;

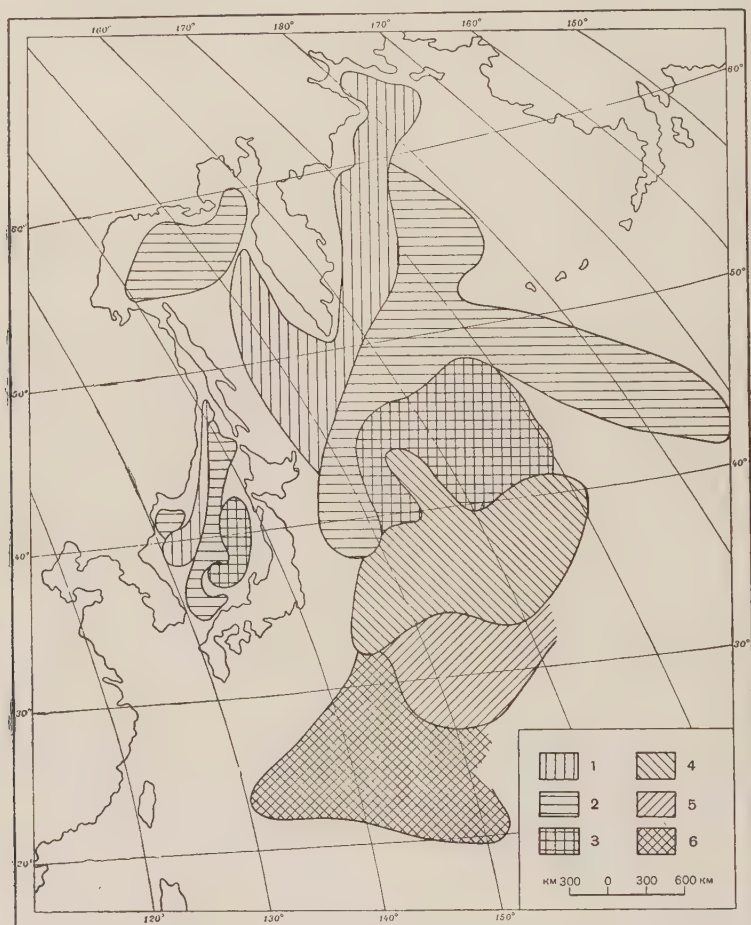


Рис. 1. Карта распределения бактерий (по средним данным) в слое воды 0—100 м. Объяснение в тексте

2) зона от 55 до 45° с. ш.— от 1 до 5 бактерий в 1 мл; 3) зона от 45 до 42° с. ш.— от 5 до 10 бактерий в 1 мл; 4) зона от 42 до 35° с. ш. — от 10 до 100 бактерий в 1 мл; 5) зона от 35 до 32° с. ш.— от 100 до 500 бактерий в 1 мл; 6) зона от 32 до 20° с. ш.— свыше 500 бактерий в 1 мл.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Разумов, Л. Е. Захарова, Сборн. Загрязнение и самоочищение водоемов, **1**, 1948, стр. 100. ² Л. А. Розенберг, Тр. Инст. океанол. АН СССР, **11**, 264 (1954). ³ Л. А. Розенберг, Н. А. Мефедова, Микробиология, **25**, 1, 65 (1956). ⁴ S. Waksman, Ecol. Monogr., **4**, 523 (1934).

Э. Я. ГРАЕВСКИЙ и М. М. КОНСТАНТИНОВА

О ПРОТИВОЛУЧЕВОМ ЗАЩИТНОМ ДЕЙСТВИИ ВЕЩЕСТВ, БЛОКИРУЮЩИХ ТРАНСПОРТ КИСЛОРОДА ГЕМОГЛОБИНОМ

(Представлено академиком А. И. Опариным 22 V 1958)

Повреждение млекопитающих ионизирующей радиацией оказывается существенно ослабленным при введении им перед облучением метгемоглобинообразователей⁽¹⁻⁴⁾, а также при облучении их в атмосфере, содержащей окись углерода⁽⁵⁻⁷⁾.

Наиболее вероятной представлялась обусловленность защитного эффекта этих веществ инактивацией гемоглобина и, как следствие этого, создание гипоксии в тканях организма. Однако в ряде экспериментов этой зависимости установить не удалось⁽¹⁻³⁾. В связи с этим высказывалось предположение, что защитный эффект нитрита натрия обусловлен потенцированием активности каталазы^(2,4), окиси углерода — угнетением тканевого дыхания⁽⁸⁾. Попытка связать защитное влияние окиси углерода, как и солей синильной кислоты, с блокированием дыхательных ферментов⁽⁸⁻¹⁰⁾ оказалась несостоятельной⁽¹¹⁾. Что же касается метгемоглобинообразователей, то отмечаемое в литературе отсутствие четкой зависимости между величиной защитного эффекта и количеством инактивированного гемоглобина, по-видимому, обусловлено слишком большой длительностью облучения, в течение которого происходили значительные колебания уровня инактивированного гемоглобина⁽¹⁻³⁾.

В связи с важностью выяснения механизма благотворного действия профилактически защищающих веществ мы провели временное сопоставление изменения накопления в крови инактивированного гемоглобина с величиной защитного эффекта в разные сроки после начала воздействия защитных веществ. Наличие параллелизма между этими явлениями свидетельствовало бы в пользу представления, согласно которому защитный эффект в этих случаях обуславливается аноксией, создаваемой в результате нарушения транспорта кислорода гемоглобином.

Опыты были выполнены на взрослых белых мышах обоего пола, весом 20—25 г, в возрасте 8—12 недель. Животные подвергались общему воздействию γ -излучения Co^{60} в дозе 900 г, являющейся $LD_{100/15}$ дн; мощность дозы 600 г/мин. Таким образом, длительность облучения составляла всего 1,5 мин.; сокращение продолжительности облучения позволило устранить методический дефект, общий всем ранее выполненным работам, посвященным сопоставлению защитного влияния с инактивацией гемоглобина.

Исследовались инактивация и восстановление гемоглобина в разные сроки после введения в организм нитрита натрия или после помещения животного в атмосферу, содержащую окись углерода. Нитрит натрия вводился интубирующе в количестве 3,5 мг в 0,5 мл фосфатного буфера pH 7,17. Определение количества метгемоглобина производилось спектрофотометрически по методу Гельмейера⁽¹²⁾ в течение 135 мин. через определенные

интервалы времени после введения нитрита натрия. Параллельно производилось облучение животных в течение этого же периода и через те же интервалы времени после введения нитрита натрия.

Количество карбоксигемоглобина определялось при помощи монометрической модели аппарата Ван-Сляйка в крови животных, находившихся от 3 до 20 мин. в атмосфере окиси углерода (0,5 об. %), а также через разные интервалы времени (3—15 мин.) у мышей, перенесенных в нормальные условия после 15-минутного пребывания в атмосфере с окисью углерода. Облучение животных с разным содержанием карбоксигемоглобина в крови производилось в герметических стеклянных камерах, где создавалась определенная газовая среда. Наблюдения за выживаемостью облученных животных при всех вариантах опытов велись в течение 30 дней. Результаты экспериментов, проведенных с нитритом натрия, представлены на рис. 1.

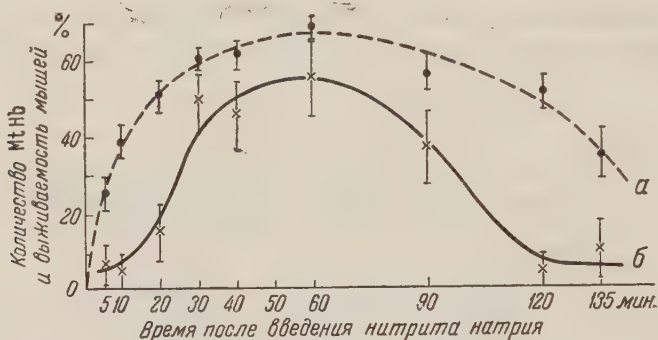


Рис. 1. Сопоставление величины инактивации гемоглобина и выживаемости мышей после облучения в разные сроки после введения мышам 3,5 мг нитрита натрия. а — количество метгемоглобина, б — выживаемость животных

Уже через 5 мин. после введения нитрита натрия можно отметить отчетливое увеличение количества метгемоглобина, которое достигает максимума (65%) через 40—60 мин. после введения и удерживается приблизительно на этом уровне в течение 1—1,5 час. Возвращение к исходным величинам обычно отмечается через 1—2,5 часа (рис. 1 а).

Облучение мышей в разные сроки на протяжении 135 мин. после введения нитрита натрия (рис. 1 б) показало, что отчетливый защитный эффект может быть обнаружен не ранее, чем через 20 мин. после введения, когда количество метгемоглобина достигает 50%. Максимум защитного эффекта наступает через 40—60 мин. Продолжительность максимальной защиты соответствует периоду наиболее высокого содержания метгемоглобина в крови. Вместе с тем падение защиты происходит несколько быстрее, чем восстановление гемоглобина, и уже через 2 часа после введения защитный эффект практически отсутствует.

В опытах с окисью углерода было обнаружено еще большее совпадение кривых инактивации гемоглобина и выживаемости ($r = 0,95$). Содержание карбоксигемоглобина в крови у животных, находившихся в атмосфере 0,5% объемной концентрации окиси углерода быстро нарастало и уже через 5 мин. достигало 52%. Максимальное насыщение крови карбоксигемоглобином отмечалось через 15—20 мин. (соответственно 69—71% CoHb). В эти же сроки наблюдался и максимальный защитный эффект. У животных, выдержанных в течение 15 мин. в среде с окисью углерода и затем перенесенных в нормальную атмосферу, количество инактивированного гемоглобина быстро падало и уже через 15 мин. составляло всего 22%, в то время как защитный эффект снижался значительно быстрее.

Сопоставление динамики инактивации гемоглобина окисью углерода и нитритом натрия с выживаемостью животных, обработанных этими аген-

тами, позволило обнаружить связь между количеством инактивированного гемоглобина и величиной защитного эффекта. Однако степень защиты для этих двух агентов при равном количестве инактивированного ими гемоглобина оказывалась несколько более сильной в случае окиси углерода. Кроме того, если при воздействии окиси углерода выживаемость возрастала параллельно увеличению количества карбоксигемоглобина, то для нитрита натрия такого полного параллелизма не отмечено. Указанные различия отнюдь не противоречат представлению о том, что защитный эффект в этих случаях определяется аноксией в результате блокирования гемоглобина, поскольку сродство к кислороду карбоксигемоглобина и метгемоглобина, образованного нитритом натрия, не одинаково, что в свою очередь определяет возможность использования тканями поступающего кислорода.

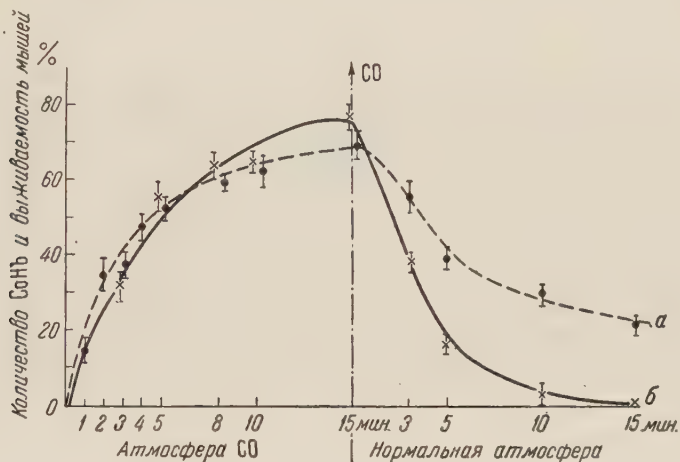


Рис. 2. Сопоставление величины инактивации гемоглобина и выживаемости мышей после облучения в разные сроки после помещения их в атмосферу окиси углерода (0,5 об. %) и последующего нахождения в нормальной атмосфере. а — количество карбоксигемоглобина, б — выживаемость животных

Если при нарастании карбокси- и метгемоглобина наблюдались некоторые различия в защитном эффекте, то при восстановлении исходного уровня гемоглобина общим для обоих веществ, блокирующих транспорт кислорода, явилось более быстрое падение защитной эффективности по сравнению со скоростью восстановления гемоглобина.

Это несовпадение, вероятно, объясняется тем, что в восстановительном периоде может происходить некоторое увеличение напряжения кислорода в тканях. Во время гипоксии в организме развиваются приспособительные реакции, направленные на увеличение доставки кислорода тканям (усиление кровотока) ⁽¹³⁾. Одновременно снижается потребление кислорода тканями, температура которых падает ⁽¹⁴⁾.

Совокупность этих процессов может вызвать то, что в восстановительном периоде при определенной степени инактивации гемоглобина напряжение кислорода в тканях больше, чем при той же степени инактивации гемоглобина в период возникновения гипоксии. Поэтому защитный эффект в восстановительном периоде быстро исчезает.

Полученные нами данные позволяют заключить, что защитный эффект, оказываемый профилактическим введением нитрита натрия или вдыханием окиси углерода до и во время облучения, обусловлен гипоксией, создаваемой в организме в результате нарушения транспорта кислорода.

Отмеченное в литературе отсутствие защитного эффекта нитрита натрия у крыс и наличие защитного эффекта у мышей ^(2,3) при равном уровне мет-

гемоглобина, как нам кажется, не противоречит сделанному заключению. Этот факт находит себе объяснение в большей интенсивности тканевого дыхания у мышей по сравнению с крысами. В пользу этого представления свидетельствует и тот факт, что для достижения равного противолучевого защитного эффекта при помощи аноксической аноксии давление кислорода во вдыхаемом воздухе для мыши достаточно снизить до 7%, тогда как для крысы оно должно быть снижено до 5%.

Таким образом, гипоксия, обуславливающая защитный эффект у млекопитающих, определяется в случае инактивации гемоглобина также и интенсивностью тканевого дыхания.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
15 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. B. Storer, J. M. Coon, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **74**, 1, 202 (1950).
² L. I. Cole, V. P. Bond, M. C. Fischler, Science, **115**, 2998, 644 (1952). ³ I. L. Gray, I. T. Tew, M. Jensen, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **80**, 4, 604 (1952). ⁴ L. I. Cole, M. E. Ellis, Am. J. Physiol., **175**, 3, 429 (1953). ⁵ P. Bonet-Maury, F. Patti, J. Radiol. et Electrol., **35**, 11—12, 851 (1954). ⁶ Э. Я. Граевский, Сборн. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955, стр. 34. ⁷ E. B. Коппеcci, W. F. Taylor, S. S. Wilks, Rad. Res., **3**, 2, 157 (1955). ⁸ J. A. Cohen, O. Vos, D. W. van Bekkum, Adv. Radiobiol., Proc. 5 Internat. Confer. Radiol., Stockholm, 1956, p. 134. ⁹ H. Laser, Nature, **174**, № 4433, 753 (1954). ¹⁰ Н. В. Лучник, Е. А. Тимофеева-Ресовская, ДАН, **116**, № 3, 407 (1957). ¹¹ Э. Я. Граевский, М. М. Константинова, ДАН, **114**, № 3, 289 (1957). ¹² L. Heilmeyer, Medizinische Spektrophotometrie, Jena, 1933, S. 101. ¹³ Дж. Баркрофт, Основные черты архитектуры физиологических функций, Русск. перевод, 1937. ¹⁴ Л. Л. Шик, Сборн. К регуляции дыхания, кровообращения и газообмена, М., 1948, стр. 125.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. Г. ЛЕСНИК

**МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ
ЖЕЛЕЗО — ХРОМ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 19 V 1958)

В данной работе на примере системы Fe — Cr показывается, что использование в статистической теории сплавов гипотезы об образовании полярного состояния атомов в сплавах позволяет понять основные особенности распада твердых растворов с выделением интерметаллического соединения переменного состава типа σ -фазы.

В простейшем варианте эта гипотеза включает следующие предположения:

1) Допустим, что из зоны, общей для атомов сорта В, переходит некоторое число электронов в зону, общую для атомов сорта А, в результате чего каждый атом сорта В приобретает избыточный положительный заряд $+e$, а каждый атом сорта А — соответственно отрицательный заряд $-e$. Вследствие этого между атомами в сплаве возникает, помимо металлического, чисто кулоновское взаимодействие

$$\epsilon_{AA}^* = \epsilon_{AA} + q_{AA}; \quad \epsilon_{AB}^* = \epsilon_{AB} + q_{AB}; \quad \epsilon_{BB}^* = \epsilon_{BB} + q_{BB}. \quad (1)$$

Здесь q_{AA} , q_{AB} и q_{BB} — добавочные энергии кулоновского взаимодействия между соответствующими парами атомов; ϵ_{AA} , ϵ_{AB} и ϵ_{BB} — парноатомные энергии всех прочих видов взаимодействия. Предполагается, что последние не зависят от состава сплава (как в обычной теории).

2) Энергия смещения сплава в рассматриваемом случае будет состоять из двух частей: конфигурационной энергии, построенной обычным образом с использованием (1), и работы R , затраченной на переход электронов от атомов сорта В к атомам сорта А. Обозначим через r работу, произведенную системой при переходе одного электрона из зоны В в зону А; через ν_0 — максимальное число электронов, которое может отдать один атом сорта В; через δ_0 — максимально возможное число электронов, которое способен акцептировать один атом сорта А. Если предполагать, что r не зависит от общего числа перешедших электронов (т. е. не зависит от состава сплава), то аналитически второе предположение можно сформулировать следующим образом:

$$r = r_0 \quad \text{при } \nu \leq \nu_0, \quad \delta \leq \delta_0; \quad r = \infty \quad \text{при } \nu > \nu_0; \quad \delta > \delta_0. \quad (2)$$

Условия (2) могут выполняться лишь в случае, когда число переходящих электронов в расчете на один атом не превышает единицы. При многократной ионизации атомов условие (2), вероятно, необходимо заменить другим, учитывающим многоступенчатый характер изменения r с ν .

3) При подсчете кулоновской составляющей конфигурационной энергии необходимо учесть экранировку поля ионных зарядов электронами проводимости. Экранирование приводит к тому, что сила взаимодействия между ионами убывает с расстоянием по экспоненциальному закону. Это позволяет ограничиться при вычислении энергии сплава учетом взаимодействия лишь

ближайших соседей, а истинные заряды ионов заменить на некоторые эффективные. Предполагается, что эффект экранирования не зависит от состава сплава. Последнее равносильно допущению, что число электронов проводимости и межатомные расстояния в сплавах системы Fe — Cr слабо изменяются с составом и температурой.

Перейдем теперь к составлению выражения для свободной энергии системы. Конфигурационная энергия вычисляется в приближении, учитывающем взаимодействие ближайших соседей в решетке сплава, а энтропия — в квазихимическом приближении.

Энергия смешения. Запишем прежде всего в явном виде выражения для ϵ_{AA}^* , ϵ_{AB}^* и ϵ_{BB}^* . Обозначим через N_A и N_B числа атомов, а через c_A и c_B концентрации компонентов А и В в сплаве. Пусть при $c_B \leq c_K$ каждый атом В отдает ν электронов. Тогда заряды атомов В и А равны $q_B = \nu e$, $q_A = -\nu e N_B / N_A$, следовательно:

$$\epsilon_{AA}^* = \epsilon_{AA} + \frac{A_1}{z} \frac{c_B^2}{c_A^2}, \quad \epsilon_{AB}^* = \epsilon_{AB} - \frac{A_1}{z} \frac{c_B}{c_A}, \quad \epsilon_{BB}^* = \epsilon_{BB} + \frac{A_1}{z} \quad \text{при } c_B \leq c_K, \quad (3a)$$

где $A_1 = z(\nu e)^2/d$, νe — эффективный заряд с учетом экранирования, z — координационное число решетки, d — межатомное расстояние. Концентрация c_K удовлетворяет условию $\nu c_K = \delta(1 - c_K)$ в силу электрической нейтральности всего сплава.

При $c_B \geq c_K$ $q_A = -\delta e = -\frac{c_K}{1 - c_K} \nu e$, $q_B = \frac{c_K \nu e}{1 - c_K} \frac{c_A}{c_B}$, поэтому

$$\epsilon_{AA}^* = \epsilon_{AA} + \frac{c_K^2}{(1 - c_K)^2} \frac{A_1}{z}, \quad \epsilon_{AB}^* = \epsilon_{AB} - \frac{c_K^2}{(1 - c_K)^2} \frac{A_1}{z} \frac{c_A}{c_B}, \quad (3b)$$

$$\epsilon_{BB}^* = \epsilon_{BB} + \frac{c_K}{(1 - c_K)^2} \frac{A_1}{z} \frac{c_A^2}{c_B^2} \quad \text{при } c_B \geq c_K.$$

Ближний порядок в сплаве учитывается параметром $\eta = P_{AB} + P_{BA} - 1$, где P_{AB} и P_{BA} — апостериорные вероятности. Например, P_{AB} есть вероятность того, что рядом с атомом сорта А в решетке сплава окажется атом сорта В, если нахождение атома сорта А в избранном узле является достоверным событием.

Если обозначить через N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} и N_{BA} числа соответствующих пар атомов в сплаве и определить их как функции η , то получим ⁽¹⁾

$$N_{AA} = \frac{1}{2} z N c_A (c_A - c_B \eta), \quad N_{BB} = \frac{1}{2} z N c_B (c_B - c_A \eta),$$

$$N_{AB} = N_{BA} = \frac{1}{2} z N c_A c_B (1 + \eta), \quad (4)$$

где N — общее число атомов в сплаве.

Конфигурационная часть энергии смешения сплава будет равна

$$\Delta E_{\text{конф}} = N_{AA} \epsilon_{AA}^* + N_{BB} \epsilon_{BB}^* + 2N_{AB} \epsilon_{AB}^* - \frac{1}{2} z N (c_A \epsilon_{AA} + c_B \epsilon_{BB}). \quad (5)$$

Полное изменение энергии системы при сплавлении металлов

$$\Delta E = \Delta E_{\text{конф}} + R, \quad (6)$$

где

$$R = \nu r N_B = N A_3 c_B \quad \text{при } c_B \leq c_K,$$

$$R = \nu r \frac{c_K}{1 - c_K} N_A = N A_2 \frac{c_K}{1 - c_K} c_A \quad \text{при } c_B \geq c_K. \quad (7)$$

Свободная энергия смешения системы равна

$$\Delta F = \Delta E_{\text{конф}} + R - TS.$$

Используя (3) — (7), получаем

$$\Delta F = NA_3 c_B - NA_2 c_A c_B (1 + \eta) - NA_1 \frac{c_B}{c_A} \eta - TS \quad \text{при } c \leq c_K, \quad (8)$$

$$\Delta F = NA_3 \frac{c_K}{1 - c_K} c_A - NA_2 c_A c_B (1 + \eta) - NA_1 \frac{c_K^2}{(1 - c_K)^2} \frac{c_A}{c_B} \eta - TS \quad \text{при } c \geq c_K,$$

где $A_1 = z(\nu^* e)^2/d$; $A_2 = 1/2 z(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB})$, $A_3 = \nu r$; S в квазихимическом приближении дается выражением (1)

$$-S = Nk \{ c_A c_B (1 + \eta) \ln c_A c_B + c_B (c_B - c_A \eta) \ln (c_B - c_A \eta) + c_A (c_A - c_B \eta) \ln (c_A - c_B \eta) + 2c_A c_B (1 + \eta) \ln (1 + \eta) \}. \quad (9)$$

Равновесное значение параметра η , определенное из условия $\partial(\Delta F)/\partial\eta = 0$, равно

$$\eta = \frac{-x + \sqrt{2x - 1}}{x - 1}, \quad \text{где } x = 2c_A c_B B + c_A^2 + c_B^2, \quad (10)$$

$$B = \exp \left[-\frac{A_2 + A_1/c_A^2}{kT} \right] \quad \text{при } c_B \leq c_K,$$

$$B = \exp \left[-\frac{A_2 + c_K^2 A_1 / (1 - c_K)^2 c_B^2}{kT} \right] \quad \text{при } c_B \geq c_K.$$

Из (8) видно, что ΔF является функций 4 параметров A_1 , A_2 , A_3 и c_K , которые подлежат определению из опыта. Но параметр A_2 был определен нами ранее (2) из положения кривых равновесия $\alpha - \gamma$ -фаз в системе Fe — Cr и оказался равным — 3530 кал/г-атом.

Детальный анализ выражения (8) показывает, что A_3 должно быть положительным в случае диаграммы состояния такого типа, как у системы Fe — Cr; A_1 по определению положительно. При положительных A_1 и A_3 и отрицательном A_2 , как показывает выражение (8), образование полярного состояния не всегда энергетически выгодно. Только при

больших и положительных значениях η , что может иметь место в средней области концентраций, свободная энергия системы при $\nu \neq 0$ может оказаться ниже свободной энергии системы при $\nu = 0$ (напомним, что при $\nu = 0$ $A_1 = A_3 = 0$, так как $A_1 \sim \nu^2$, а $A_3 \sim \nu$). Нетрудно видеть, что в этом случае выражение (8) имеет наименьшее значение при $\nu = \nu_0$ и $c_K = c_K^0$. Напротив, при малых η (в области малых концентраций любого из компонентов) работа образования полярного состояния не может быть скомпенсирована добавочным кулоновским взаимодействием и переход электронов оказывается в этом случае запрещенным. В этой области составов в (9) и (11) следует положить $\nu = 0$, $A_1 = A_3 = 0$. Из (10) следует, что η здесь отрицательно, т. е. что каждый атом стремится окружить себя атомами того же сорта.

На рис. 1 приведены графики свободной энергии системы в зависимости от состава для 700 и 800° при $c_K^0 = 0,43$, $A_1 = 12170$ кал/г-ат, $A_3 = 12370$ кал/г-ат. Как видно из рисунка, c_K^0 соответствует при 700°

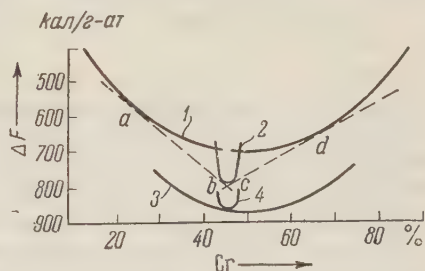


Рис. 1. Зависимость свободной энергии смешения ΔF сплавов системы Fe — Cr от состава: 1 — α -фазы (ΔF_α) при 700°; 2 — σ -фазы (ΔF_σ) при 700°; 3 — α -фазы при 800°; 4 — σ -фазы при 800°

концентрация равна 43% Cr *. Константы A_1 и A_3 были определены нами из условия равенства химических потенциалов α -фазы состава 25% Cr и σ -фазы состава 43% Cr при 700°. Кривая свободной энергии ΔF_σ ($v = v_0$) при 700° лишь на участке концентраций 43—46% Cr оказывается ниже

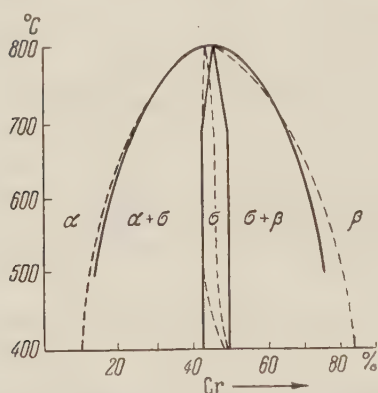


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Fe — Cr

кривой ΔF_α ($v = 0$). Видно также, что в области составов 25—43% Cr (между точками *a* и *b*) и 46—65% Cr (между точками *c* и *d*) система не может существовать в виде однородного твердого раствора, происходит распад с выделением фазы переменного состава σ (43—46% Cr). При 800° кривая ΔF_α огибает кривую ΔF_σ с точкой касания при 44% Cr. Выше этой температуры твердые растворы существуют в α -состоянии ($v = 0$) с отрицательным η при любых составах. σ -Фаза при найденных значениях A_1 и A_3 оказывается предельно упорядоченной фазой (с положительным η) во всей области существования.

На рис. 2 показаны экспериментальная (сплошная кривая) и теоретическая (пунктирная кривая) диаграммы состояния системы Fe — Cr. Вычисленные границы существования σ -фазы несколько отличаются от экспериментальных. Ниже 500° поле σ -фазы сужается и приближается к $c = 1/2$. Возможно, что с этим связано своеобразное изменение свойств сплавов этого состава в области температур 450—500°, наблюдавшееся в работе (3).

На рис. 3 приведены графики зависимости теплоты смешения сплавов от состава для температур 600 и 800°, а также для достаточно высокой температуры, при которой можно пренебречь ближайшим порядком. Последние данные близки к данным, полученным Е. З. Винтайкиным (4) для температуры 1667° К.

Отметим в заключение, что если литые сплавы ($\eta \leq 0$) или сплавы после высокотемпературного отжига ($\eta < 0$) выдерживать при температурах, при которых перестройка отрицательного ближнего порядка в положительный затруднена (450—550°), то, очевидно, $v = 0$, $A_1 = A_3 = 0$ и, как следует из (8), исходные твердые растворы будут распадаться в соответствии с метастабильной диаграммой состояния на твердые растворы на основе хрома и железа. Этот случай был рассмотрен нами в работе (2).

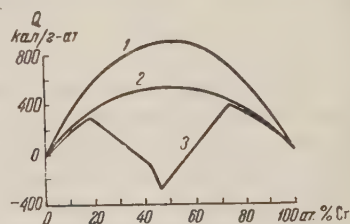


Рис. 3. Зависимость теплоты смешения сплавов Q от концентрации хрома: 1 — при высоких температурах, где $\eta \approx 0$; 2 — при 800°; 3 — при 600°

Институт металлофизики
Академии наук СССР

Поступило
14 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Лесник, Сборн. Вопросы физики металлов и металловедения, № 5, 104 (1954). ² А. Г. Лесник, ДАН, 119, № 5 (1958). ³ Р. Bastien, G. Romeu, C. R., 239, № 23, 1636 (1954). ⁴ Е. З. Винтайкин, ДАН, 118, № 5, 977 (1958).

* Здесь и дальше под компонентом В подразумевается хром. Это, однако, не означает, что все выводы теории связаны с этим произвольным предположением. Можно показать, что если предположить железо донатором, а хром акцептором, то все результаты останутся прежними, за исключением толкования констант A_1 и A_3 .

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. В. ТИХОНОВ

К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ ТОНКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПО ИНТЕНСИВНОСТЯМ ДИФРАКЦИОННЫХ ЛИНИЙ ЧИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 29 IV 1958)

А. Кохановская⁽²⁾ применила формулу Вильхинского⁽¹⁾ для экспериментального определения искажений III рода и размера крупных кристалликов ($\sim 10^{-5} - 10^{-3}$ см). В работе⁽²⁾ было показано, что для определения этих характеристик достаточно измерить интегральные интенсивности трех специально подобранных дифракционных линий.

Однако при использовании фотографической регистрации интенсивностей последовательная съемка трех линий на одну пленку не всегда удобна из-за недостаточной стабильности работы рентгеновской трубки. Чтобы устранить этот недостаток, нужно производить съемку исследуемых линий одновременно, что исключает влияние нестабильности на измеряемые отношения интенсивностей. При этом необходимо производить несимметричную съемку, что не дает возможности воспользоваться расчетной формулой Вильхинского и Кохановской. В связи с этим ниже рассчитывается интегральная интенсивность дифракционной линии при отражении рентгеновского пучка лучей, падающего на непрозрачный плоский образец под произвольным углом.

Пусть пучок рентгеновских лучей средней интенсивности I и площадью поперечного сечения A падает под произвольным углом α на плоский образец идеального поликристаллического препарата (рис. 1).

Рассмотрим тонкий кристаллический слой толщиной dx , параллельный плоскости шлифа и лежащий на глубине x . Его вклад в интегральную интенсивность дифракции hkl будет

$$dP_0 = vIQ \{ \exp [- \mu x (\operatorname{cosec} \alpha + \operatorname{cosec} \beta)] \} A \operatorname{cosec} \alpha dx, \quad (1)$$

где Q — интегральная интенсивность дифрагированного излучения, соответствующая единице объема вещества (без поглощения) и единице интенсивности первичного пучка; μ — линейный коэффициент поглощения; v — часть объема, занимаемая твердым веществом в 1 см^3 препарата (для сплошного образца $v = 1$).

Если толщина образца велика, интегральную интенсивность дифрагированного излучения получим, интегрируя правую часть уравнения (1) в пределах изменения x от 0 до ∞ :

$$P_0 = \frac{IQA}{\mu} \frac{\operatorname{cosec} \alpha}{\operatorname{cosec} \alpha + \operatorname{cosec} \beta} = \frac{IQA}{\mu (1 + \sin \alpha / \sin \beta)}. \quad (2)$$

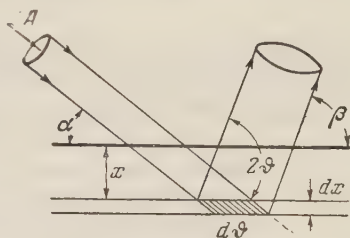


Рис. 1

При выводе формулы для интегральной интенсивности дифрагированного излучения при неидеальном поликристаллическом препарате воспользуемся моделью Вильхинского (1) (см. рис. 2).

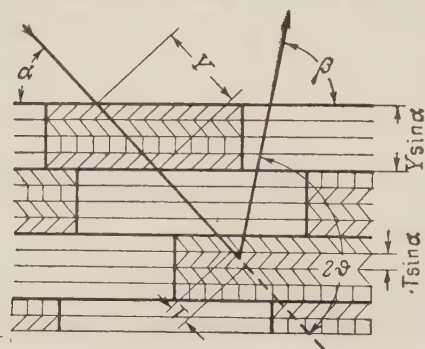


Рис. 2

В одном из кристаллических слоев рассмотрим элементарный слой dx . Среднее значение интенсивности дифрагированного излучения от этого элементарного слоя будет

$$dp = vIQ \{ \exp [-\varepsilon x (\operatorname{cosec} \alpha + \operatorname{cosec} \beta)] \} A \operatorname{cosec} \alpha dx,$$

где ε — эффективный коэффициент поглощения, учитывающий первичную экстинкцию. Интегрирование этого выражения в пределах изменения x от 0 до $T/\operatorname{cosec} \alpha$ дает

$$p = vIQA \frac{1}{\varepsilon(1 + \sin \alpha / \sin \beta)} \left\{ 1 - \exp \left[-\varepsilon T \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \right) \right] \right\}$$

или, учитывая (2):

$$p = \frac{\mu}{\varepsilon} v p_0 \left\{ 1 - \exp \left[-\varepsilon T \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \right) \right] \right\}. \quad (3)$$

Пусть P_{mn} — вклад m -й кристаллической пластинки, лежащей в n -м слое, в интегральную интенсивность дифрагированного излучения. Тогда:

$P_{mn} = p \times$ [адсорбционный фактор, обусловленный $m-1$ кристаллическими слоями, лежащими в рассматриваемом частицевом слое над m -м (рассматриваемым) кристаллическим слоем] \times [фактор поглощения, обусловленный $n-1$ вышележащими частицевыми слоями].

Интегральная интенсивность дифрагированного излучения от «непрозрачного» образца выражается следующим образом:

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^M P_{mn}, \quad (4)$$

где $M = Y/T$.

Рассчитав факторы поглощения и подставив их в (4), получим

$$\begin{aligned} \frac{P}{P_0} &= \frac{\mu}{\varepsilon} v \left\{ 1 - \exp \left[-\varepsilon T \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \right) \right] \right\} \times \\ &\times \sum_{m=1}^M \exp \left\{ -(m-1) \mu T \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \right) \right\} \times \\ &\times \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ [v \exp (-\mu Y) + v_0] \left[v \exp \left(-\mu Y \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \right) + v_0 \right] \right\}^{(n-1)}. \end{aligned}$$

Обе суммы являются суммами геометрических прогрессий и легко вычисляются:

$$\begin{aligned} P &= P_0 \underbrace{\left\{ \frac{\mu}{\varepsilon} \frac{1 - \exp [-\varepsilon T (1 + \sin \alpha / \sin \beta)]}{1 - \exp [-\mu T (1 + \sin \alpha / \sin \beta)]} \right\}}_{\text{кристаллический фактор}} \times \\ &\times \underbrace{\left\{ v \frac{1 - \exp [-\mu Y (1 + \sin \alpha / \sin \beta)]}{1 - [v \exp (-\mu Y) + v_0] [v \exp (-\mu Y \sin \alpha / \sin \beta) + v_0]} \right\}}_{\text{частицевый фактор}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Полученная формула является более общей, чем формула Вильхинского. Она должна удовлетворять по крайней мере двум условиям:

1. При $T \rightarrow 0$ и $Y \rightarrow 0$ она должна переходить в соответствующую формулу для идеального поликристаллического препарата. Нетрудно видеть, что формула удовлетворяет этому условию:

$$\lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ Y \rightarrow 0}} P = P_0.$$

2. При $\alpha = \vartheta$ (симметричное отражение) выведенная формула переходит в формулу Вильхинского. Легко показать, что при $\alpha = \beta = \vartheta$ формула дает

$$P = P_0 \left[\frac{\mu}{\varepsilon} \frac{1 - \exp(-2\varepsilon T)}{1 - \exp(-2\mu T)} \right] \left[\frac{1 + \exp(-\mu Y)}{2 - v[1 - \exp(-\mu Y)]} \right],$$

т. е. удовлетворяет и второму условию.

В формуле (5) можно представить P_0 выражением (2)

$$P_0 = \frac{A I N^2 n}{\mu (1 + \sin \alpha / \sin \beta)} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\cos \vartheta \sin \vartheta} |F|^2 \exp\left(-2B_T \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}\right) \exp\left(-2B_P \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}\right).$$

Коэффициент ε вычисляется по формуле

$$\varepsilon = \mu + \mu e,$$

$$\text{где } \mu e = \frac{3\pi}{16} \lambda |F| N \frac{e^2}{mc^2} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{1 + |\cos 2\vartheta|}.$$

Однако, если взять отношение интенсивностей двух дифракционных линий, зарегистрированных при произвольном угле α , то выражение P_i/P_k будет очень громоздким, причем в него войдут члены, зависящие от размера частиц Y ; это создает дополнительные трудности.

В частном случае сплошного материала ($v = 1$) формула (5) дает

$$P = P_0 \left[\frac{\mu}{\varepsilon} \frac{1 - \exp[-\varepsilon T (1 + \sin \alpha / \sin \beta)]}{1 - \exp[-\mu T (1 + \sin \alpha / \sin \beta)]} \right]. \quad (6)$$

Тогда, если обозначить

$$\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\cos \vartheta \sin \vartheta} \frac{1}{1 + \sin \alpha / \sin \beta} = f(\vartheta); \quad \frac{n_i f(\vartheta_i)}{n_k f(\vartheta_k)} \frac{|F_i|^2 \varepsilon_k}{|F_k|^2 \varepsilon_i} = H_{ik},$$

то для отношения интенсивностей двух дифракционных линий можно записать

$$\frac{2(B_T + B_P)}{\lambda^2} = \left\{ \lg H_{ik} + \lg \frac{1 - \exp[-\varepsilon_i T (1 + \sin \alpha / \sin \beta_i)]}{1 - \exp[-\varepsilon_k T (1 + \sin \alpha / \sin \beta_k)]} + \right. \\ \left. + \lg \frac{1 - \exp[-\mu T (1 + \sin \alpha / \sin \beta_k)]}{1 - \exp[-\mu T (1 + \sin \alpha / \sin \beta_i)]} - \lg \frac{P_i}{P_k} \right\} \frac{1}{(\sin^2 \vartheta_i - \sin^2 \vartheta_k) \lg e}. \quad (7)$$

Дополнительное слагаемое в правой части уравнения (7) (в случае симметричного отражения оно отсутствует) изменяет характер кривой $G_{ik} = f(T)$ по сравнению со случаем симметричного отражения (2), и она принимает форму показанную на рис. 3:

$$G_{ik} = \left\{ \lg H_{ik} + \lg \frac{1 - \exp[-\varepsilon_i T (1 + \sin \alpha / \sin \beta_i)]}{1 - \exp[-\varepsilon_k T (1 + \sin \alpha / \sin \beta_k)]} + \right. \\ \left. + \lg \frac{1 - \exp[-\mu T (1 + \sin \alpha / \sin \beta_k)]}{1 - \exp[-\mu T (1 + \sin \alpha / \sin \beta_i)]} \right\} \frac{1}{(\sin^2 \vartheta_i - \sin^2 \vartheta_k) \lg e}.$$

Появившийся на кривой максимум создает неоднозначность в определении размера кристалликов и искажений решетки. Однако при использо-

вании первичного пучка с небольшой угловой расходимостью и одновременной регистрации двух дифракций практически всегда возможно выбрать такой угол α , что будет выполняться условие

$$\sin \beta_i = \sin \beta_k. \quad (8)$$

При этом угол α должен удовлетворять соотношению

$$\alpha = \vartheta_i + \vartheta_k - \frac{\pi}{2} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{\pi}{2} - (\vartheta_k - \vartheta_i). \quad (8a)$$

Эти условия эквивалентны равенству путей, проходимых в исследуемом материале падающим и отраженным пучками для двух разных дифракций.

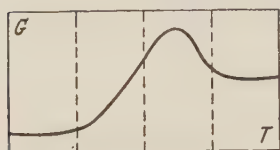


Рис. 3

При выполнении условий (8a) дополнительное слагаемое в (7) обращается в нуль, и характер кривых G_{ik} остается таким же, как и в случае симметричного отражения. При этом исключается также влияние первичной экстинкции в кристалликах, отражающих не под выбранными брэгговскими углами.

В общем случае ($v < 1$) выполнение (8a) приводит также к выражению

$$\frac{2(B_T + B_F)}{\lambda^2} = \left\{ \lg H_{ik} + \lg \frac{1 - \exp[-\epsilon_i T (1 + \sin \alpha / \sin \beta_i)]}{1 - \exp[-\epsilon_k T (1 + \sin \alpha / \sin \beta_k)]} - \lg \frac{P_i}{P_k} \right\} \times \\ \times \frac{1}{(\sin^2 \vartheta_i - \sin^2 \vartheta_k) \lg e}. \quad (9)$$

Переходя к реальным материалам и учитывая, что кристаллики в них могут иметь самые разнообразные формы, можно положить в (9) $T \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \right) = 2\bar{T}$, где \bar{T} — средний эффективный размер кристалликов.

Тогда уравнение (9) принимает вид уравнения для симметричного отражения

$$\frac{2(B_T + B_F)}{\lambda^2} = \left\{ \lg H_{ik} + \lg \frac{1 - \exp[-2\epsilon_i \bar{T}]}{1 - \exp[-2\epsilon_k \bar{T}]} - \lg \frac{P_i}{P_k} \right\} \frac{1}{(\sin^2 \vartheta_i - \sin^2 \vartheta_k) \lg e}.$$

Необходимые пары линий в этом случае будут регистрироваться при строго одинаковом режиме работы рентгеновской трубки, что исключает необходимость проведения эталонных съемок.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность Л. И. Лысаку за обсуждение и интерес к данной работе.

Институт металлофизики
Академии наук УССР

Поступило
20 IV 1958

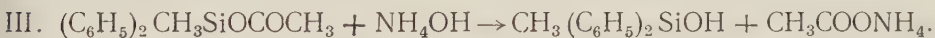
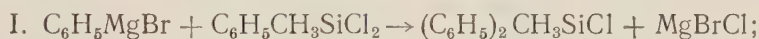
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Z. W. Wilchinsky, Acta Cryst., 4, 1 (1951). ² А. Кохановская, Чехословацк. физ. журн., 3, № 3, 93 (1953).

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ и Н. В. ДЕЛАЗАРИ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ И ТИТАНКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При исследовании влияния триарил-, триалкил- и смешанных три(алкиларил)силоксигрупп на свойства титанкремнийорганических соединений мы встретились с необходимостью синтеза некоторых новых титанкремнийорганических производных, содержащих ароматические и алифатические радикалы у атома кремния. Ранее в литературе были описаны методы синтеза тетракис-(триметилсилокси)титана (^{1,2}) и тетракис-(трифенилсилокси)титана (^{3,4}). Для получения смешанных тетракис-(три(арилалкил)силокси)титанов нами был синтезирован ряд кремнийорганических соединений, которые явились исходными продуктами для получения тетракис-(три(алкиларил)силокси)титанов. Фенилдиметилхлорсилан и метилдифенилхлорсилан получались по реакции Гриньяра. Эти соединения с целью получения алкиларилсиланолов превращались в ацетаты, а затем гидролизовались растворами аммиака. Общая схема реакций получения алкиларилсиланов может быть представлена следующими уравнениями:

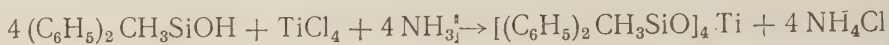


Все полученные по данной схеме реакций соединения выделялись на каждой стадии процесса, устанавливались их элементарный состав и основные константы. Свойства синтезированных веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

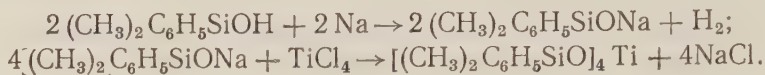
Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. °C/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Выход, %
					найд.	выч.	
Метилдифенилхлорсилан	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}$	146—153/10	1,5742	1,1277	68,4	69,06	54,4
Диметилфенилхлорсилан	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}$	97—100/33	1,5184	1,0646	48,8	49,93	63,3
Метилдифенилацетоксисилан	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCOCH}_3$	132—135/2	1,5530	1,0756	75,95	75,91	51,2
Диметилфенилацетоксисилан	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOCOCH}_3$	92—95/7	1,4907	1,0065	55,79	55,78	59,1
Метилдифенилсиланол	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}$	130—134/2	1,5812	1,0829	65,80	66,42	67,8
Диметилфенилсиланол	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOH}$	192—195/7	1,5108	0,9848	46,11	46,10	65,1
Тетракис-(метилдифенилсилокси)титан	$[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4\text{Ti}$	370—374/6	1,5960	1,1248	273,4	274,8	35,8
Тетракис-(диметилфенилсилокси)титан	$[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_4\text{Ti}$	274—275/7	1,5392	1,0533	193,97	193,476	51,9

Получение тетракис-(три(алкиларил)силокси)титанов было осуществлено двумя методами. При действии на дифенилметилсиланол четыреххлористого титана в присутствии аммиака



был получен тетракис-(дифенилметилсилокси)титан, который представлял собой высококипящую жидкость при комнатной температуре.

Тетракис-(диметилфенилсилокси)титан был получен реакцией диметилфенилсиланолята натрия с четыреххлористым титаном по схеме:



Свойства синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Экспериментальная часть

Диметилфенилхлорсилан. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали 12 г магния и 200 мл серного эфира. Из капельной воронки в колбу подавали раствор 87 г бромбензола в 50 мл серного эфира. Температура поддерживалась 34—38° до полного растворения магния. Полученный реактив Гриньяра вводили в раствор 77 г диметилдихлорсилана в 70 мл серного эфира. Реакция протекала при 38—44°. Продукт реакции после декантирования от осадка разгоняли. Была выделена фракция с т. кип. 97—100°/33 мм в количестве 63,68 г (выход 63,3% теории).

Найдено %: Cl 20,5
 $C_8H_{11}SiCl$. Вычислено %: Cl 20,8.

Метилдифенилхлорсилан. Синтез метилдифенилхлорсилана проводили аналогично синтезу диметилфенилхлорсилана. Из 157 г бромбензола, 24 г магния и 191 г метилфенилхлорсилана после вакуумной разгонки была выделена фракция с т. кип. 146—153°/10 мм; выход 125,15 г (54,4% теории).

Литературные данные (^{5,6}): метилдифенилхлорсилан, т. кип. 180—195°/45 мм.

Найдено %: Cl 15,9
 $C_{13}H_{13}SiCl$. Вычислено %: Cl 15,3.

Метилдифенилацетоксисилан. В трехгорлую колбу загружали 9,8 г ацетата калия в 100 мл сухого толуола. Из капельной воронки добавляли 23,25 г метилдифенилхлорсилана при температуре 18—28°. Смесь затем перемешивали и нагревали при 70—80° в течение 18—20 час. Осадок KCl отфильтровывали, растворитель отгоняли и оставшуюся жидкость перегоняли в вакууме при 132—135°/2 мм. Выход 12,95 г (51,2% теории); n_D^{20} 1,5530; d_4^{20} 1,0756; найдено MR 75,95; вычислено MR 75,91.

Найдено %: C 70,32; H 6,84; Si 10,86
 $C_{15}H_{16}O_2Si$. Вычислено %: C 70,31; H 6,25; Si 10,93.

Диметилфенилацетоксисилан. Был получен аналогично из 63,68 г диметилфенилхлорсилана и 42 г ацетата калия в 150 мл сухого толуола. При вакуумной разгонке было получено 57,17 г диметилфенилацетоксисилана с т. кип. 92—95°/7 мм. Выход 59% теории; n_D^{20} 1,4907; d_4^{20} 1,0065; найдено MR 55,79; вычислено MR 55,78.

Найдено %: C 61,43; H 7,28; Si 14,08
 $C_{10}H_{14}O_2Si$. Вычислено %: C 61,85; H 7,22; Si 14,40.

Метилдифенилсиланол. В стакан с мешалкой, термометром и капельной воронкой загружали 100,5 мл 15% NH_4OH (уд. вес 0,944) и 120 мл серного эфира. Смесь охлаждали льдом до 0° и поддерживали эту температуру в течение всей реакции. Из капельной воронки при перемешивании добавляли 96,6 г метилдифенилацетоксисилана в 100 мл серного эфира в течение 30—40 мин. По окончании приливания ацетата перемешивание продолжали еще 40—50 мин., после чего слои разделяли. Эфирный слой два раза промывали водой (60 мл) и сушили над прокаленным Na_2SO_4 . После отгонки эфира остаток фракционировали под вакуумом. При фракционировании была выделена фракция с т. кип. $130\text{—}134^\circ/2$ мм, выход 54,26 г (67,8% теории); n_D^{20} 1,5812; d_4^{20} 1,0829; найдено MR 65,80; вычислено MR 66,42.

Найдено %: С 72,98; Н 6,84; Si 13,00
 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OSi}$. Вычислено %: С 72,89; Н 6,54; Si 13,07.

Диметилфенилсиланол. Был получен аналогично, гидролизом 57 г диметилфенилацетоксисилана в 80 мл 15% NH_4OH (уд. вес 0,944). В результате разгонки выделена фракция с т. кип. $192\text{—}197^\circ/7$ мм, выход 29,02 г (65,1% теории); n_D^{20} 1,5108; d_4^{20} 0,9848; найдено MR 46,11; вычислено MR 46,10.

Найдено %: С 63,17; Н 8,09; Si 18,01
 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OSi}$. Вычислено %: С 63,15; Н 8,00; Si 18,42.

Диметилфенилсиланолът натрия. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 27 г силанола в 30 мл сухого бензола. По кусочкам в колбу постепенно добавляли 4,05 г металлического натрия, реакция шла с выделением тепла при $49\text{—}51^\circ$. После прибавления $1/3$ всего количества натрия температура упала до 25° . Реакционную массу в течение 2 час. нагревали при 50° . Остаток натрия в количестве 2,4 г был отфильтрован. Полученный раствор силанолята натрия использовался непосредственно для дальнейших синтезов. Выход силанолята составлял 44% теории. Концентрация раствора определялась титрованием навески 0,1 N HCl .

Тетракис-(метилдифенилсилокси)титан. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода аммиака загружали 12,84 г метилдифенилсиланола в 180 мл сухого бензола. Смесь охлаждали льдом до температуры $0\text{—}2^\circ$. При перемешивании и пропускании NH_3 в колбу приливали по каплям 2,85 г TiCl_4 в 20 мл сухого бензола. Смесь вначале стала ярко-желтой, затем, при дальнейшем добавлении TiCl_4 , этот цвет исчез. По окончании прикапывания TiCl_4 аммиак пропускали еще 30 мин., затем нагревали раствор в течение 3 час. для удаления избытка аммиака. Осадок отфильтровывали и бензол отгоняли. Остаток — вязкую жидкость желтого цвета — разгоняли в вакууме; была собрана фракция с т. кип. $370\text{—}374^\circ/6$ мм, выход 4,05 г (35,8% теории); n_D^{20} 1,5960; d_4^{20} 1,1248; найдено MR 273,4; вычислено MR 274,8.

Найдено %: С 69,19; Н 6,68; Si 12,51; Ti 5,33
 $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{OSi}_4\text{Ti}$. Вычислено %: С 69,40; Н 5,78; Si 12,43; Ti 5,33.

Тетракис-(диметилфенилсилокси)титан. В трехгорлую колбу загружали 24 г 25% бензольного раствора диметилфенилсиланолята натрия. К нему медленно, по каплям, добавляли 1,64 г TiCl_4 в 10 мл сухого бензола. Реакция шла с разогреванием до $28\text{—}42^\circ$. Прикапывание TiCl_4 продолжали до нейтральной реакции среды. Массивный осадок NaCl отфильтровывали и от фильтрата отгоняли бензол.

При вакуумной разгонке оставшейся жидкости собрана фракция с т. кип. 274—275°/7 мм, выход 2,7 г (51,9% теории); n_D^{20} 1,5392; d_4^{20} 1,0533; найдено MR 193,97; вычислено MR 193,476.

Найдено %: С 59,00; Н 7,54; Si 16,81; Ti 6,71
 $C_{32}H_{44}O_4Si_4Ti$. Вычислено %: С 58,99; Н 6,75; Si 17,18; Ti 7,36.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
9 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. D. English, J. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., **77**, 170 (1955). ² К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, В. Г. Дулова, ДАН, **122**, 1050 (1957). ³ V. A. Zeidler, Ch. A. Brown, J. Am. Chem. Soc., **79**, 17, 4616 (1957). ⁴ Б. Н. Долгов, Н. Ф. Орлов, ДАН, **117**, 617 (1957). ⁵ C. A. Burkhard, R. Kriebel, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2687 (1947). ⁶ F. C. Whitmore et al., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2108 (1947).

А. И. ГРИГОРЬЕВ, член-корреспондент АН СССР А. В. НОВОСЕЛОВА
и К. Н. СЕМЕНЕНКО

СОЕДИНЕНИЯ ОКСИАЦЕТАТА БЕРИЛЛИЯ С СЕРНИСТЫМ АНГИДРИДОМ

Для оксиацетата бериллия описаны продукты присоединения преимущественно с веществами, содержащими аминный азот (¹⁻³). Эти соединения достаточно устойчивы и образуются, вероятно, за счет свободной электронной пары азота. Однако для $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ можно ожидать и соединений с более слабой связью, типа так называемых «соединений включения» (⁴). На возможность образования оксиацетатом бериллия таких соединений указывал Пауэл в докладе на международной конференции по комплексным соединениям в 1956 г. (⁵).

Соединением такого типа, вероятно, является соединение оксиацетата бериллия с сернистым ангидридом, о получении которого мы вкратце сообщали ранее (²). В настоящей статье изложены результаты более подробного исследования взаимодействия оксиацетата бериллия с сернистым ангидридом. Соединение $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ с SO_2 выделяется при упаривании раствора оксиацетата бериллия в жидком сернистом ангидриде в виде хорошо образованных октаэдров. При комнатной температуре это соединение крайне неустойчиво и быстро разлагается на оксиацетат бериллия и сернистый ангидрид, поэтому препаративное выделение и точное определение его состава с помощью обычных методов химического анализа затруднительно.

Для изучения взаимодействия оксиацетата бериллия с сернистым ангидридом нами был применен метод построения диаграмм состав — давление пара в системе $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{—SO}_2$ при постоянной температуре. Для этого был использован тензиэвдиометр Хюттига (⁶), позволяющий производить измерение состава фаз и давления в системе одновременно. Методика работы заключалась в следующем. К навеске около 800 мг оксиацетата бериллия в реакционном сосуде емкостью 10 мл, помещенном в термостат, добавлялось определенное количество сернистого ангидрида до полного растворения оксиацетата бериллия; затем сернистый ангидрид переводился отдельными порциями в соединенное с реакционным сосудом предварительно эвакуированное пространство, объем которого был известен. Давление пара в системе измерялось ртутным манометром. Таким образом, зная объем и давление, каждый раз можно было учитывать количество выведенного сернистого ангидрида и определить состав смеси. Равновесие в системе наступало после 10—20 час. (в разных опытах). На рис. 1 приведены изотермические кривые состав — давление, полученные для $-9,5, -15, -20, -30^\circ$.

Из общего вида изотерм следует, что при упаривании насыщенного раствора $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ в жидком сернистом ангидриде выделяется соединение состава $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{SO}_2$. Таким образом, было установлено, что соединение состава $3\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 4\text{SO}_2$, описанное нами в работе (²), представляет собой продукт частичного разложения соединения оксиацетата бериллия с двумя молекулами сернистого газа. Кроме соединения

состава 2 : 1, в системе обнаружено существование соединения 1 : 1, $\text{Be}_4\text{O} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot \text{SO}_2$, получающегося при распаде соединения 2 : 1. Никаких других соединений в пределах температур от -10 до -30° не было найдено. При повышении температуры устойчивость соединений понижается, — на это указывает все более увеличивающийся наклон площадок на изотермических кривых. При -10° распад соединений по-прежнему происходит в две стадии, но уже путем образования фаз переменного состава.

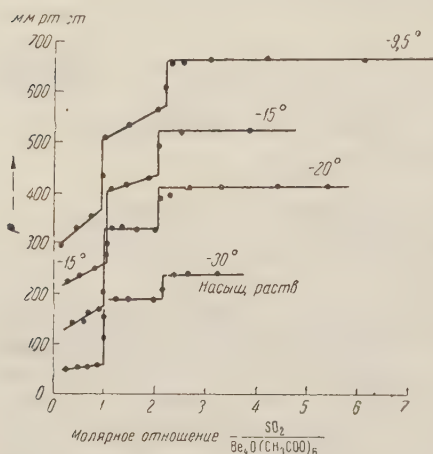
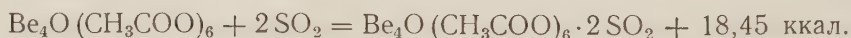


Рис. 1. Изотермические кривые давления паров SO_2 в системе $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 - \text{SO}_2$

Зависимость давления SO_2 от температуры в системе



описывает уравнение $\lg P = -\frac{1525,44}{T} + 8,54$, и $\Delta H_2 = -Q_{p_2} = -6,98$ ккал/г-моль в интервале $243-263^\circ$. Суммарное уравнение реакции образования $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{SO}_2$ с учетом теплового эффекта реакции имеет вид:



Средняя теплота образования равна 9,22 ккал на 1 г-моль SO_2 .

Таким образом, значения теплот образования ниже, чем обычно у координационных соединений, — примерно такие же, как у соединений включения мочевины ⁽⁴⁾ 5—10 ккал/г-моль, гидрохинона ⁽⁵⁾ 9—10 ккал/г-моль, циклодекстриновых соединений ⁽⁴⁾ 12 ккал/г-моль и т. п. Здесь следует заметить, что теплота испарения сернистого ангидрида 6,32 ккал/г-моль. В связи с этим замечательно также, что при -10° (температура кипения SO_2) соединения имеют характер твердых растворов и могут существовать только при повышенном давлении сернистого газа. При температуре выше 10° кристаллы $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{SO}_2$ в запаянных капиллярах плавятся.

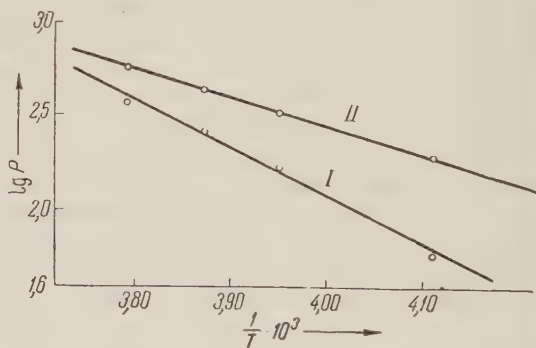


Рис. 2. Изменение давлений диссоциации соединений $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot \text{SO}_2$ (I) и $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{SO}_2$ (II) в зависимости от температуры

Нами было проведено рентгенографическое исследование соединения $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_8 \cdot 2\text{SO}_2$ по методу качания в камере РКОП на Си-излучении трубки типа БСВЛ. Рентгеновская съемка производилась при температуре -3° , монокристалл запаивался в тонкостенный капилляр из стекла пирекс.

Соединение $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_8 \cdot 2\text{SO}_2$ кристаллизуется в кубической алмазоподобной решетке с периодом элементарной ячейки $a = 17,1 \text{ \AA}$. Плотность, определенная при -12° , по методу безразличного взвешивания в смеси бромистый этил — дихлорэтан, равна 1,43, рентгеновская плотность 1,42. Очевидно, что кристаллическая структура $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_8 \cdot 2\text{SO}_2$ очень близка кристаллической структуре чистого оксиацетата бериллия и может рассматриваться как производная от нее — с некоторым расширением решетки, от $15,7 \text{ \AA}$ у чистого оксиацетата бериллия до $17,1 \text{ \AA}$ — у двойного соединения.

Сопоставление данных о составе и свойствах соединения позволяет наметить следующую картину строения этого вещества.

Согласно Паулингу и Шерману (⁷), молекула оксиацетата бериллия обладает четырьмя «рюмками» — впадинами, расположенными по граням тетраэдра Be_4O . Благодаря существованию подобных впадин в кристаллической решетке кубического оксиацетата бериллия имеются замкнутые полости, причем на каждую молекулу оксиацетата бериллия приходится две полости. Можно представить, что при кристаллизации из раствора молекулы сернистого газа оказываются включенными в эти полости; при этом происходит расширение кристаллической решетки по сравнению с решеткой оксиацетата бериллия. При полном заполнении полостей образуется соединение типа $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_8 \cdot 2\text{SO}_2$, при неполном — соединение типа $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_8 \cdot \text{SO}_2$. На молекулы сернистого газа, заключенные в полости, не действуют какие-либо силы, отличные от обычных межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил. Этим объясняется сравнительно небольшая теплота образования соединений $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_8 \cdot 2\text{SO}_2$ и $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_8 \cdot \text{SO}_2$. Соединения оксиацетата бериллия с сернистым ангидридом можно рассматривать поэтому как настоящие клатратные соединения типа клатратов гидрохинона с SO_2 или с CH_3OH (^{4, 5}).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Steinmetz, Zs. anorg. Chem., **54**, 217 (1907). ² А. И. Григорьев, А. В. Новоселова, К. Н. Семенов, Журн. неорг. хим., **2**, 1374 (1957).
А. И. Григорьев, А. В. Новоселова, К. Н. Семенов, Журн. неорг. хим., **3**, 1599 (1958). ⁴ Ф. Крамер, Соединения включения, ИЛ, 1958. ⁵ Н. М. Рауэлл, Rec. Trav. Chim., **75**, 885 (1956). ⁶ G. F. Hüttig, Zs. anorg. Chem., **114**, 161 (1920). ⁷ L. Pauling, J. Sherman, Proc. Nat. Acad. Sci., **20**, 340 (1934).

И. Р. КРИЧЕВСКИЙ, Г. Ф. ИВАНОВСКИЙ и Е. К. САФРОНОВ

РАСТВОРИМОСТЬ ТЕТРАЙОДИДА КРЕМНИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 9 V 1958)

Перекристаллизация тетрайодида кремния в неводных растворителях является одной из важных стадий его очистки в процессе получения кремния высокой чистоты. Этим стимулируется интерес к изучению растворимости тетрайодида кремния в неводных растворителях.

Данные по растворимости, имеющиеся в литературе ^(1,2), носят ограниченный характер, поэтому представлялось интересным систематически изучить растворимость тетрайодида кремния в неводных растворителях. В качестве таковых были выбраны бензол, толуол, ксилол, циклогексан, хлороформ, четыреххлористый углерод, нормальный октан и четыреххлористый кремний.

Тетрайодид кремния готовился прямым синтезом технического кремния чистоты 98% и йода марки ч. д. а., затем перекристаллизовывался в бензоле и сублимировался в вакууме. Приготовленный таким образом тетраидид кремния содержал: $Al < 2 \cdot 10^{-4}$, $Fe < 5 \cdot 10^{-5}$, $Ti < 1 \cdot 10^{-4}$, $Mg < 1 \cdot 10^{-4}$, $Ca < 1 \cdot 10^{-5}$, $Cu < 1 \cdot 10^{-5}$ и $Zn < 1 \cdot 10^{-4}$ вес. %. Алюминий определялся полярографически; железо, титан, медь, магний, кальций и цинк — колориметрически. Кристаллы тетраидида кремния имели белый цвет со слабым зеленоватым оттенком.

Для работы использовались растворители марок: бензол (без тиофена), толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод, четыреххлористый кремний ч. д. а.; метаксилол, *n*-октан — чистые. Циклогексан (марки чистый) подвергался дополнительной очистке и имел температуру плавления $6,2^\circ$.

Растворимость определялась методом Алексеева ⁽³⁾. Для предохранения тетраидида кремния от гидролиза в присутствии влаги воздуха все preparative работы проводились в специальной герметичной камере, продуваемой сухим азотом.

Навески тетраидида и растворителя помещались в ампулу с перетяжкой. В ту же ампулу закладывался остеклованный небольшой железный цилиндр. Содержимое ампулы замораживалось; азот, в атмосфере которого производилось заполнение, откачивался, и ампула запаивалась.

Термостатирование производилось в масляном термостате. Температуры устанавливались при помощи контактного термометра с точностью $\pm 0,1^\circ$. Для перемешивания содержимого ампулы термостат был оборудован специальным магнитным приспособлением, которое обеспечивало интенсивное возвратно-поступательное движение помещенного внутри ампулы железного цилиндра. При температурах, близких к температуре исчезновения твердой фазы, перемешивание производилось 3—4 часа. Как показали предварительные опыты, этого времени вполне достаточно для установления равновесия между жидкой и твердой фазами.

Кривые растворимости тетраидида кремния представлены на рис. 1.

Наши результаты определения растворимости тетраиодида кремния в толуоле резко отличаются от приводимых в (2). Если по этим данным растворимость тетраиодида кремния в толуоле 3,2 вес. % при 20°, то по нашим данным растворимость при 25° составляет 33 вес. %. Можно утверждать, что

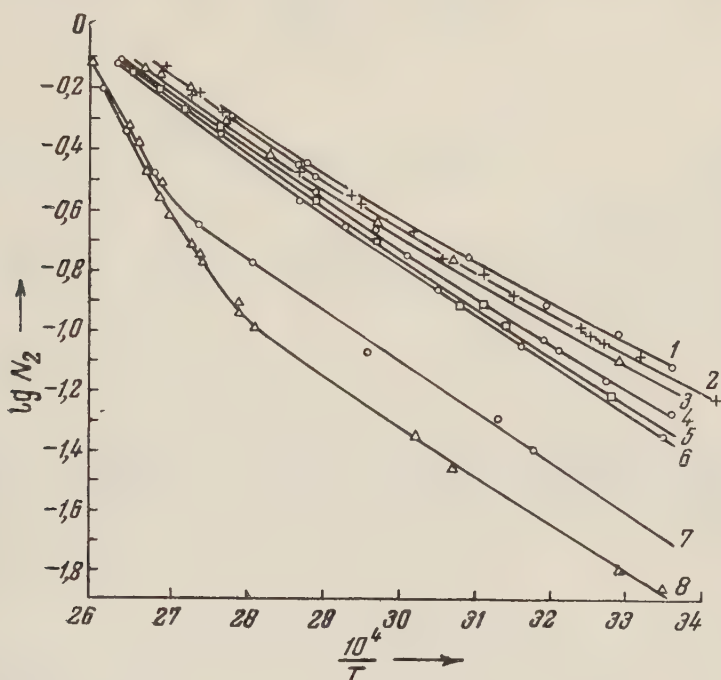


Рис. 1. Растворимость тетраиодида кремния в неводных растворителях. 1 — толуол, 2 — бензол, 3 — ксилол, 4 — хлороформ, 5 — четыреххлористый углерод, 6 — циклогексан, 7 — нормальный октан, 8 — четыреххлористый кремний

значения растворимостей тетраиодида кремния в толуоле, приводимые (2), явно ошибочны.

Характер кривых позволяет предположить, что изученные растворы являются правильными.

Для правильных растворов Гильдебранд (4) вывел уравнение

$$RT \ln \frac{a_2}{N_2} = v_2 \left(\frac{N_1 v_1}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right)^2 \left[\left(\frac{\Delta E_2}{v_2} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_1}{v_1} \right)^{1/2} \right]^2, \quad (A)$$

где a_2 — активность, N_1 и N_2 — мольные доли, v_1 и v_2 — мольные объемы, ΔE_1 и ΔE_2 — мольные энергии испарения.

Чтобы рассчитать $(\Delta E_2/v_2)^{1/2}$ (табл. 1) для тетраиодида кремния, нужно подставить в уравнение (A) экспериментальные значения растворимости, вместо a_2 — идеальную растворимость. Идеальная растворимость рассчитывалась по уравнению Шредера — Ле-Шателье. Определенная нами температура плавления тетраиодида кремния равна 123,5—123,8°. Для теплоты плавления мы приняли (5) 1200 кал/моль. Мольный объем тетраиодида кремния, рассчитанный по данным (6), равен 157,1 см³. Значения $(\Delta E_1/v_1)^{1/2}$ взяты по данным (7). Значение $(\Delta E_2/v_2)^{1/2}$, рассчитанное из данных по парам (6), равно 9,07, что несколько ниже значения, вычисленного по данным растворимости.

Колебания значения величины $(\Delta E_2/v_2)^{1/2}$, вычисленной для различных растворов, невелики, причем хлороформ, толуол и *m*-ксилол не выпадают из ряда других растворителей, несмотря на их полярность. С учетом приведенных данных, необходимых для вывода уравнения (A), совпадение

Растворы тетраиодида кремния при 25°

Растворитель	Дипольный момент $\times 10^{18}$, эл.-ст. ед.	Мольная доля тетраиодида кремния	$(\Delta E_1/v_1)^{1/2}$, (кал·см ⁻²)	$(\Delta F_2/v_2)^{1/2}$, (кал·см ⁻²) ^{1/2}
Толуол	0,4	0,0776	8,9	12,03
Бензол	0	0,0707	9,15	12,38
Метаксиллол	0,3	0,0661	8,8	11,92
Хлороформ	1,1	0,0525	9,3	12,66
Четыреххлористый угле- род	0	0,0467	8,6	11,97
Циклогексан	0	0,0427	8,2	11,56
n-Октан	0	0,0146	7,55	11,21
Четыреххлористый крем- ний	0	0,0126	7,6	11,49
Среднее . . .				11,90

значений $(\Delta E_2/v_2)^{1/2}$ вполне удовлетворительно. Это показывает, что тетраидид кремния действительно образует правильные растворы с изученными растворителями.

Поступило
25 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ I. M. Mellor, Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 6, N. Y., 1925. ² B. Rubin, G. H. Moats, I. R. Weiner, J. Electrochem. Soc., **104**, 658 (1957). ³ В. Ф. Алексеев, Горн. журн., № 4, 83 (1879). ⁴ J. H. Hildebrand, Chem. Rev., **44**, 37 (1949). ⁵ L. Quil, The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, N. Y., 1950. ⁶ H. C. Andersen, L. H. Beez, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4828 (1953). ⁷ J. H. Hildebrand, R. L. Scott, The Solubility of Nonelectrolytes, N. Y., 1950.

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. И. ЕМЕЛЬЯНОВА и Л. Г. МАКАРОВА

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ ПОСРЕДСТВОМ АРИЛДИАЗОНИЙБОРОФТОРИДОВ

Ароматические соединения олова и свинца получены через диазосоединения одним из нас и К. А. Кочешковым с сотр. ⁽¹⁾. В случае олова образуются главным образом диариллированные производные. При разложении двойных солей хлорного олова и хлоридов арилдиазониев порошком металлического олова наилучшие и все же невысокие выходы (23%) получены, когда $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$. Более высокие выходы диарилдихлорстаннанов (до 40%) получены нами ⁽²⁾ при разложении борофторидов арилдиазониев в присутствии хлористого олова в ацетоне цинковой пылью.

Для свинцовоорганических соединений также лучшие результаты дает разложение борофторидов арилдиазониев порошком металлического свинца ⁽³⁾, а также сплава свинец — натрий ⁽⁴⁾ в ацетоне. Так получены тетрафенилсвинец с выходом в 15% (разложение свинцом) и до 30% (разложение сплавом) и тетрапаратолилсвинец с выходом 15% (разложение сплавом).

В настоящей работе сообщается о возможности применения диазометода для синтеза ароматических соединений германия. В отличие от SnCl_4 и PbCl_4 , GeCl_4 не образует двойных солей с хлоридами арилдиазониев. Разложению порошками металлов были подвергнуты борофториды арилдиазониев в присутствии GeCl_4 . Лучшим из металлов-восстановителей оказался цинк (в виде пыли), а растворителем — абсолютный ацетон.

В результате реакции получают моноариллированные соединения германия. Соединений германия большей степени арилирования в этих условиях не образуется.

Арилтрихлоргерманий выделялись и анализировались в виде ангидридов арилгерманиевых кислот. Последние представляют собой неплавкие бесцветные порошки. Получены ангидриды арилгерманиевых кислот, с $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{—}$, $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{—}$, $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{—}$, $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{—}$. Ангидрид фенилгерманиевой кислоты получен с выходом 28% от теории, для других арилов выходы ниже.

Разложение фенилдиазонийборофторида в присутствии GeCl_4 и Zn-пыли в ацетоне. Реакция проводилась в длинном узком стакане, снабженном мешалкой Витта и термометром. В охлажденную до -8° взвесь 17,4 г цинковой пыли в растворе 25,15 г GeCl_4 в 80 мл сухого ацетона при энергично работающей мешалке внесено небольшими порциями в течение 20 мин. 50 г борофторида фенилдиазония. Уже первые порции диазония вызвали повышение температуры реакционной массы до 5° . В дальнейшем скорость прибавления регулировалась так, чтобы температура не поднималась выше 5° . По окончании внесения диазония перемешивание продолжено 5 час. при охлаждении. На следующий день в реакционную массу добавлено 40 мл сухого ацетона, и перемешивание продолжено до полного разложения диазония (отрицатель-

Таблица 1

Разложение ArN_2BF_4 в присутствии GeCl_4 Zn-пылью в ацетоне

Ar	ArN_2BF_4 , г	Zn, г	GeCl_4 , г	Ацетон, мл	Температура, °C		Получ. (ArGeO_2), г	Найдено, %		Вычислено, %	
					нач.	макс.		С	Н	С	Н
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	28,7	8,65	16,6	75	-7	+6	0,23	40,71; 40,78	3,43; 3,59	41,26	3,46
$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$	25,1	7,0	15,0	80	-4	+5	0,17	44,38; 44,52	4,48; 4,52	44,12	4,16
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$	30,0	8,66	14,4	70	-7,5	-0,5	0,3	34,33; 34,47	2,09; 2,20	34,62	1,94
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4$	67,0	16,17	26,9	80	-11	-5	1,0	29,43; 29,38	1,86; 1,81	28,53	1,59

ная реакция с β -нафтолом). Реакционная масса обработана 20% раствором NaOH . Образовавшийся осадок через 3 часа отфильтрован, промыт ацетоном (фильтрат I). Из осадка 20% раствором NaOH при нагревании, с последующим подкислением щелочных фильтратов конц. HCl , извлечено основное количество ангидрида фенилгерманиевой кислоты. После этого остаток, промытый до отказа ацетоном, спиртом и эфиром, уже не горит, что говорит об отсутствии в нем $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeO}$. Фильтрат I разделен на два слоя: щелочной, из которого при подкислении выделено еще некоторое количество $(\text{C}_6\text{H}_5\text{GeO})_2\text{O}$, и ацетоновый. Последний соединен с ацетоновыми, спиртовыми и эфирными фильтратами от промывок, растворители испарены на холоду, а остаток — смолистая густая масса — обработан несколько раз бензолом. Бензольные вытяжки соединены, промыты 10% раствором NaOH (для извлечения возможных примесей GeO_2), бензол испарен на холоду, остаток перенесен в кварцевую пробирку и обработан смесью конц. H_2SO_4 и HNO_3 для разрушения всех органических соединений. После многочасового кипячения, испарения избытка кислот и прокаливания остатка в нем не обнаружено GeO_2 (остаток извлечен щелочью, раствор после прибавления большого избытка конц. HCl насыщен H_2S ; GeS_2 не выпало), что говорит об отсутствии $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ в бензольных вытяжках. Непрореагировавший GeCl_4 выделен из реакционной массы в виде GeS_2 высаживанием солянокислых фильтратов H_2S .

Получено $(\text{C}_6\text{H}_5\text{GeO})_2\text{O}$ 5,58 г (27,3% от теории). Очищен многократным переосаждением HCl из 10% раствора NaOH при нагревании с последующей промывкой пиридином (1 раз), водой, спиртом, эфиром.

Найдено %: С 41,21; 40,96; Н 3,18; 3,08
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Ge}_2$. Вычислено %: С 41,5; Н 2,90

Данные по получению в аналогичных условиях ангидридов других арилгерманиевых кислот сведены в табл. 1.

Поступило
 11 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, В. А. Климова, ЖОХ, **6**, 176 (1936).
- ² А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, ДАН, **87**, 421 (1952).
- ³ А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, М. М. Надь, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 522.
- ⁴ А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 380.

В. А. ПОНОМАРЕНКО, Г. Я. ВЗЕНКОВА и Ю. П. ЕГОРОВ

АЛКИЛГЕРМАНИЙГИДРИДЫ И АЛКИЛГЕРМАНИЙДЕЙТЕРИДЫ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 9 V 1958)

Со времени открытия в 1886 г. Винклером германия, а также синтеза им первого гидрида германия (HGeCl_3) (1) и до настоящего времени получено сравнительно небольшое число неорганических и органических гидридов германия*. Что касается германийдейтеридов, то первые представители этого класса соединений** были получены лишь в 1954 г., однако среди них нет ни одного органического дейтерида германия.

Вместе с тем гидриды и дейтериды германия представляют существенный интерес с точки зрения разработки новых методов получения германийорганических соединений и изучения химических и физических особенностей связей Ge—H и Ge—D (в сопоставлении со связями C—H и C—D , Si—H и Si—D , а также связями M—H и M—D гидридов различных элементов).

С химической точки зрения представлялось интересным изучить возможность широкого использования гидрида и дейтерида лития для синтеза указанных германийорганических соединений***, что до нашей работы не изучалось.

С точки зрения физических свойств связей Ge—H и Ge—D нас интересовало изменение колебательных частот этих связей при их накоплении у атома германия.

Помимо отмеченного, надо было хотя бы с известным приближением определить рефракции связей Ge—H и Ge—D , данные о которых в литературе отсутствуют.

В данной работе описывается получение и свойства следующих органических германийгидридов и дейтеридов:

1. $\text{CH}_3\text{GeH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{GeH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{GeH}$.
2. $\text{CH}_3\text{GeD}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{GeD}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{GeD}$.
3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeH}_3 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{GeH}$.
4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeD}_3 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeD}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{GeD}$.

Все они были получены с достаточно хорошим выходом в условиях, аналогичных получению алкилсилангидридов и дейтеридов (6), из соответствующих алкилгерманхлоридов (бромидов), LiH и LiD . Физические свойства полученных соединений представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 следует, что рефракцию связи Ge—H следует принять равной в среднем около 3,38 мл/моль, а рефракцию связи Ge—D 3,34 мл/моль.

При получении исходных $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{GeCl}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$ магнием органическим методом с использованием $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ нами, как и в случае $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ и CH_3MgBr (8), наблюдалась реакция обмена хлора на бром. Выход бромидов в этих условиях был достаточно высоким. Все эти факты

* В настоящее время известно лишь 13 неорганических и 17 органических гидридов германия, большая часть которых описана в обзоре (2).

** GeD_4 (3), Ge_2D_6 (3), Ge_3D_8 (3), GeD_3H (4), GeD_3Cl (5), GeDH_3 (4).

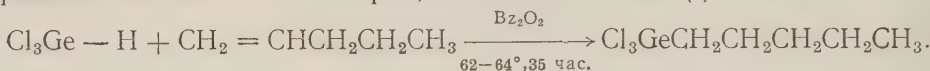
*** Принципиальная возможность получения гидридов германия с помощью LiAlH_4 была впервые показана в 1947 г. Финхольтом, Бондом, Вильцбахом и Шлезингером (7).

Таблица 1

№ соед.	Формула	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR найд.	Рефракция связей GeH и GeD
I	CH ₃ GeH ₃	—23,5/745	—	—	—	—
II	CH ₃ GeD ₃	—23,5/752	—	—	—	—
III	(CH ₃) ₂ GeH ₂	6,5/744	—	—	—	—
IV	(CH ₃) ₂ GeD ₂	6,5/745	—	—	—	—
V	(CH ₃) ₃ GeH	26/755,5	1,0128	1,3890	27,72	3,36
VI	(CH ₃) ₃ GeD	26/758,5	1,0207	1,3893	27,76	3,40
VII	C ₂ H ₅ GeH ₃	11,5/743,5	—	—	—	—
VIII	C ₂ H ₅ GeD ₃	11,3/748,5	—	—	—	—
IX	(C ₂ H ₅) ₂ GeH ₂	72,5/740,5	1,0378	1,4208	32,42	3,46
X	(C ₂ H ₅) ₂ GeD ₂	71,5/743,5	1,0525	1,4200	32,39	3,45
XI	(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)GeH	62/755,5	1,0158	1,4090	32,31	3,32
XII	(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)GeD	60/737,4	1,0262	1,4083	32,17	3,18

позволяют сделать вывод о повышенной способности (по сравнению с аналогичными соединениями кремния) атомов хлора у Ge обмениваться на атомы брома в условиях реакции Гриньяра.

Принципиальная возможность приключения реакции Караша к гидридгерманам была показана Фишером, Уэстом и Роховым ⁽⁹⁾ в 1954 г.



В присутствии перекиси бензоила HGeCl₃ и (C₆H₅)₃GeH могут присоединяться и к ряду других непредельных соединений ^(10, 11).

По аналогии с гидридсиланами ⁽¹²⁾ в данной работе мы на примере трихлоргермана* и этилена показали возможность использования для этой цели платинохлористоводородной кислоты, в присутствии которой реакция начинается при комнатной температуре и протекает с большой скоростью. В заключение остановимся на спектрах комбинационного рассеяния рассмотренных выше алкилгермангидридов и дейтеридов.

В литературе приводятся данные по инфракрасным спектрам поглощения соединений типа D_nGeH_{4-n} ⁽¹³⁾, а также по спектрам комбинационного рассеяния ряда других германийорганических соединений ⁽¹⁴⁾. Как эти, так и собственные работы одного из нас ⁽¹⁵⁾, а также приводимые ниже спектры комбинационного рассеяния света для соединений VII—XII позволяют отметить следующее:

1. C₂H₅GeH₃ (VII), ν (см⁻¹): 170 (1), 239 (0), 347 (0), 522 (6), 616 (4), 780 (0), 828 (3), 882 (4ш), 974 (1), 1025 (1), 1220 (4), 1465 (0), 2062 (10), 2871 (6), 2917 (7р), 2925 (2), 2950 (2).

2. C₂H₅GeD₃ (VIII), ν (см⁻¹): 161 (0), 232 (1), 425 (3), 583 (7), 600 (4), 632 (3), 683 (1), 799 (0), 818 (0), 965 (1), 1024 (1), 1103 (0), 1167 (1), 1221 (2), 1460 (0), 1475 (10), 2870 (7), 2915 (6ш), 2945 (2).

3. (C₂H₅)₂GeH₂ (IX), ν (см⁻¹): 170 (1), 287 (2), 545 (5), 686 (0), 800 (0), 870 (3ш), 966 (1), 1023 (1), 1221 (4), 1422 (0), 1460 (1), 2032 (10), 2870 (9), 2909 (10), 2928 (4), 2946 (3).

4. (C₂H₅)₂GeD₂ (X), ν (см⁻¹): 172 (1), 227 (0), 278 (3), 296 (0), 459 (0), 474 (4ш), 511 (4), 578 (8), 593 (4), 624 (3), 968 (3ш), 1023 (3ш), 1222 (7), 1401 (0), 1461 (10ш), 2870 (7), 2910 (8), 2927 (4р), 2948 (4р).

5. (CH₃)₂(C₂H₅)GeH (XI), ν (см⁻¹): 164 (3), 185 (4), 286 (3), 554 (9), 586 (5), 624 (3), 847 (0), 969 (1), 1021 (1), 1106 (0), 1220 (3), 1240 (4), 1422 (1), 1468 (1), 2021 (5), 2871 (4), 2904 (8), 2925 (2), 2975 (3ш).

6. (CH₃)₂(C₂H₅)GeD (XII), ν (см⁻¹): 170 (1), 198 (1), 282 (2), 493 (4ш), 568 (10), 599 (6ш), 704 (0), 833 (0), 968 (1), 1024 (2), 1112 (2), 1220 (3), 1242 (4), 1405 (1), 1455 (7ш), 2870 (5), 2908 (8), 2915 (2), 2976 (3).

* В реакцию брался HGeCl₃ с примесью GeCl₄.

Из работ по силангидридам и дейтеридам (⁶, ¹⁶) известно, что накопление атомов H (или D) у атома Si в соединениях типа R_nSiH_{4-n} или R_nSiD_{4-n} (R — алифатический радикал) вызывает последовательное увеличение частот колебаний Si — H и Si — D.

Сопоставление приведенных выше спектральных данных и данных работ (⁶, ¹⁶) позволяет заметить тот же характер изменения частот валентных колебаний Ge — H и Ge — D, а именно: $\nu(\text{Ge—H})$ в группе $\equiv\text{Ge—H}$ равна 2020 см^{-1} , $\equiv\text{GeH}_2$ 2030 см^{-1} , —GeH_3 2062 см^{-1} и GeH_4 2110 см^{-1} (среднее значение между симметричной и вырожденной частотами). Для германдейтеридов эти частоты соответственно равны: $1455, 1460, 1475, 1513\text{ см}^{-1}$. Отличие частот $\nu(\text{Ge—D})$ от $\nu(\text{Si—D})$ состоит в том, что у германдейтеридов типа —GeD_3 и $\equiv\text{GeD}_2$ наблюдается лишь одна линия, в то время как у силандейтеридов типа —SiD_3 и $\equiv\text{SiD}_2$ их имеется две. Это может указывать на дальнейшее ослабление взаимодействия связей Ge — D друг с другом. По-видимому, изменения величины частот валентных колебаний Ge — H и Ge — D, так же как и C — H, C — D, Si — H и Si — D, можно связать не только с массой, но и с природой (в основном, очевидно, величиной электроотрицательности), присоединенных к центральному элементу атомов и групп.

Из рассмотрения тех же спектров можно также установить, в согласии с работами (¹³, ¹⁷), характерные частоты метильной и этильной групп, связанных с Ge. Для группы CH_3 — это деформационная частота 1240 см^{-1} и частоты валентных колебаний $\nu(\text{C—H})$ 2904 и 2975 см^{-1} , а для группы C_2H_5 соответственно 1220 см^{-1} * и $\nu(\text{C—C})$, в этильной цепочке, 965 и 1024 см^{-1} . Деформационные частоты типа $\delta(\text{H—Ge—H})$ и $\delta(\text{D—Ge—D})$ располагаются по литературным данным (¹³), в области 900 и $600\text{—}650\text{ см}^{-1}$, соответственно. В нашем случае к частотам $\delta(\text{H—Ge—H})$ относятся линии 882 и 870 см^{-1} (соответственно у (VII) и (IX)), а к частотам $\delta(\text{D—Ge—D})$ две линии: 600 и 632 см^{-1} (VIII), 593 и 624 см^{-1} (X).

Экспериментальная часть

Восстановление алкилгерманхлоридов (бромидов) проводилось в кубе ректификационной колонки. Продукты реакции отбирались периодически, а затем повторно разгонялись на той же колонке. LiH и LiD тщательно измельчались перед опытом в шаровой мельнице.

(I) получен в количестве $4,5\text{ г}$ (50% от теории) из 34 г CH_3GeBr_3 (т. кип. 168°) и 6 г LiH в 50 мл диоксана.

(II) получен в количестве $4,9\text{ г}$ (52%) из 33 г CH_3GeBr_3 и 7 г LiD в 45 мл диоксана.

(III) выделен в количестве $11,2\text{ г}$ (99%) из 28 г $(\text{CH}_3)_2\text{GeBr}_2$ (т. кип. 153°) и 4 г LiH в 50 мл диоксана.

(IV) получен в количестве $7,1\text{ г}$ (67%) из 26 г $(\text{CH}_3)_2\text{GeBr}_2$ и 4 г LiD в 50 мл диоксана.

(V) получен в количестве $6,5\text{ г}$ (72%) из 11 г $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ (т. кип. 98°) и 3 г LiH в 50 мл диоксана.

(VI) получен в количестве $4,5\text{ г}$ (70%) из 8 г $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$, и 3 г LiD в 50 мл диоксана.

(VII) получен в количестве $5,6\text{ г}$ (54%) из 21 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeCl}_3$ (т. кип. 141°) и 5 г LiH в 50 мл диоксана.

(VIII) получен в количестве 6 г (56%) из 21 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeCl}_3$ и 7 г LiD в 50 мл диоксана.

(IX) получен в количестве 7 г из 33 г смеси $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$ (т. кип. 169°) и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeBr}_2$ (т. кип. 201°) в 50 мл дибутилового эфира. Для восстановления была взята смесь дихлорида и дибромидов, полученная при реакции $0,4\text{ г}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeCl}_3$ с $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (60 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и 12 г Mg) в 500 мл эфира и

* В хлоридах (¹⁴) 1228 см^{-1} .

разогнанная предварительно под вакуумом и на колонке.

Найдено %: C 36,13; 36,38; H 9,89; 9,21
C₄H₁₂Ge. Вычислено %: C 36,19; H 9,11

(X) получен в количестве 10 г из 50 г смеси (C₂H₅)₂GeCl₂ и (C₂H₅)₂GeBr₂ в 40 мл дибутилового эфира.

Найдено %: C 36,35; 36,37; H + D 9,06; 9,17; Ge 53,88; 54,26
C₄H₁₀D₂Ge. Вычислено %: C 35,65; H + D 10,47; Ge 53,88

(XI) получен в количестве 6 г из 39 г смеси (CH₃)₂Ge(Cl)(C₂H₅) (т. кип. 125°) и (CH₃)₂(C₂H₅)GeBr (т. кип. 143°/755 мм, d_4^{20} 1,4952, n_D^{20} 1,4726) в 50 мл диоксана.

Найдено %: C 36,26; 36,48; H 8,19; 8,99
C₄H₁₂Ge. Вычислено %: C 36,19; H 9,11

Диметилэтилхлор- и бромгерманы были получены в количестве 16 г каждого при реакции 180 г (CH₃)₂GeCl₂ (два опыта) с C₂H₅MgBr в 1 л эфира. После отделения осадка эфир отгонялся, а остаток перегонялся под вакуумом и на колонке. Кроме продуктов, указанных выше, получен (CH₃)₂GeBr₂ (36 г) — т. кип. 153°/755 мм. (C₂H₅)(CH₃)₂GeCl, как показал анализ, содержал исходный диметилдихлоргерман. Анализ (C₂H₅)(CH₃)₂GeBr дал следующие результаты:

Найдено %: C 22,88; 22,71; H 5,15; 5,25; Br 37,43; 37,72; Ge 33,80; 33,74
C₄H₁₁BrGe. Вычислено %: C 22,70; H 5,24; Br 37,76; Ge 34,30

(XII) получен в количестве 4 г из 42,9 г смеси C₂H₅(CH₃)₂GeCl и C₂H₅(CH₃)₂GeBr и 6 г LiD в 50 мл дибутилового эфира.

Найдено %: C 36,35; 36,45; H + D 9,37; 9,24; Ge 54,74
C₄H₁₁DGe. Вычислено %: C 35,92; H + D 9,80; Ge 54,28

C₂H₅GeCl₃ (XIII) получен следующим образом. 52,6 г смеси HGeCl₃ и GeCl₄ полученной при взаимодействии Ge с HCl при 700° и предварительно перегнанной под вакуумом, и 1 мл 0,1 М раствора H₂PtCl₃·6H₂O в *n*-C₃H₇OH загружались в автоклав емкостью 200 мл. При подаче этилена (40 атм.) реакция начиналась немедленно и сопровождалась значительным выделением тепла (60—80°). Всего поглотилось 35 атм. этилена. После разгонки загустевших продуктов реакции под вакуумом (78—80° при 110 мм рт. ст.), а затем на колонке выделено: 1) 5,5 г GeCl₄ — т. кип. 82°/763,5 мм; 2) 15 г C₂H₅GeCl₃ — т. кип. 139°/763,5 мм, d_4^{20} 1,6006 n_D^{20} 1,4730.

Значительное количество остатка (26 г) от разгонок, а также загустевание продуктов реакции свидетельствуют о возможном в условиях опыта распаде HGeCl₃.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5 V 1958

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Winkler, J. Prakt. Chem. (2) **34**, 222 (1886). ² O. H. Johnston, Chem. Rev., **48**, 259 (1951). ³ A. H. Zeltman, G. C. Fitzgibbon, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2021 (1954). ⁴ L. P. Lindeman, M. K. Wilson, J. Chem. Phys., **22**, 1723 (1954). ⁵ R. C. Lord, C. M. Steese, J. Chem. Phys., **22**, 542 (1954). ⁶ В. А. Пономаренко, Ю. П. Егоров, Г. Я. Взенкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 54. ⁷ A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach, H. J. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2692 (1947). ⁸ В. А. Пономаренко, Г. Я. Взенкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 994. ⁹ A. K. Fischer, R. C. West, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5878 (1954). ¹⁰ J. Riemschneider, R. Menge, K. Klang, Zs. Naturforsch., **116**, 115 (1956). ¹¹ H. Gilman, C. W. Gerow, J. Am. Chem. Soc., **79**, 342 (1957). ¹² В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, А. Д. Петров, Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 247. ¹³ L. P. Lindeman, M. K. Wilson, Zs. Phys. Chem., **9**, 29 (1956). ¹⁴ E. R. Lippincott, P. Mersier, M. C. Tobin, J. Phys. Chem., **57**, 939 (1953). ¹⁵ Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 124. ¹⁶ А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 310.

Академик А. В. ТОПЧИЕВ и В. Л. ВАЙСЕР

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАРИЛЭТАНОВ

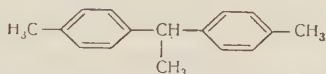
В работах (¹⁻⁵) по алкилированию ацетиленом толуола, изопропилбензола, диизопропилбензола, фенола, крезола, β -нафтола с помощью катализатора $H_3PO_4 \cdot BF_3$ получены индивидуальные соединения — диарилэтаны общей формулы $Ar-CH-Ar$ или $HO-Ar-CH-Ar-OH$ оксиди-



арилэтаны.

Эти соединения мы подвергали гидрогенизации в установке системы Мусаева—Гальперна при повышенных температурах и давлении с промышленным катализатором Ni на кизельгуре.

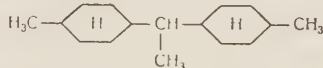
Гидрогенизация этилидендитолила (ЭДТ)



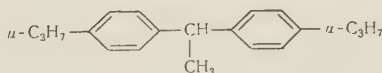
В автоклав поместили 20 г ЭДТ, 5 г катализатора; температура 250—300° и давление 100—150 атм.

По истечении 8 час. продукт из автоклава был слит, отфильтрован, промыт щелочью, водой, высушен хлористым кальцием и перегнан под вакуумом. Получена прозрачная маслянистая жидкость, т. кип. 108—110°/2 мм, d_4^{20} 0,8502, n_D^{20} 1,4800. Мол. вес найдено 216; вычислено для $C_{16}H_{30}$ 222. MR_D найдено 72,8, вычислено 71,7.

Соединение может быть идентифицировано как 1,1-(4,4-диметил) дициклогексилэтан

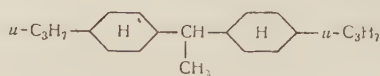


Гидрогенизация этилидендиизопропилбензола

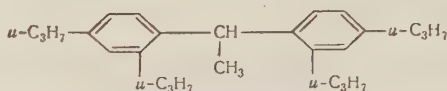


Проводилась в условиях, аналогичных гидрированию ЭДТ. Полученный продукт — маслянистая прозрачная жидкость, т. кип. 160—162°/4 мм. d_4^{20} 0,8989, n_D^{20} 1,4898. Вязкость при 50° 20,4 сс, при 100° 3,9 сс. Мол. вес найдено 275; 279; вычислено для $C_{20}H_{38}$ 278. MR_D найдено 90,0; вычислено 90,2.

Соединение может быть идентифицировано как 1,1-(4,4'-диизопропил)дициклогексилэтан

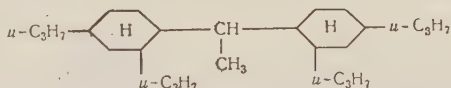


Гидрогенизация этилидендиизопропилбензола

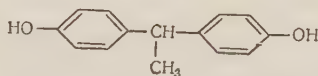


В результате гидрирования в аналогичных предыдущим условиях получен продукт — прозрачная вязкая жидкость, т. кип. 177—179°/1 мм, n_D^{20} 1,4980. Мол. вес найдено 356; вычислено для $C_{26}H_{50}$ 362.

Соединение может быть идентифицировано как 1,1-(2,2',4,4'-тетраизопропил)дициклогексилэтан

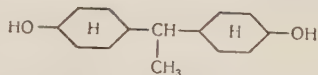


Гидрогенизация алкилата фенола

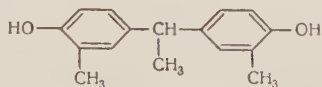


Проводилась при температуре 280°, давлении 100 атм. с катализатором Ni на кизельгуре в количестве 20% от алкилата; растворитель — *n*-гептан. Гидрирование продолжалось в течение 10 час. до получения отрицательной пробы на формалитовую реакцию. Очищенный продукт — гидрогенизат — прозрачная вязкая жидкость: n_D^{20} 1,5065, d_4^{20} 1,007, т. кип. 160—165°/6 мм. Мол. вес найдено 236; 232; вычислено для $C_{14}H_{26}O_2$ 226.

MR_D найдено 66,5; вычислено 65,5. Соединение может быть идентифицировано как 1,1-(4,4'-диокси)дициклогексилэтан

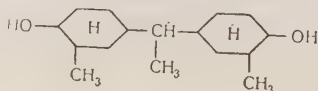


Гидрогенизация этилиденди-*o*-крезола



проводилась так же, как алкилата фенола. Получена прозрачная вязкая жидкость. Т. кип. 160—165°/3 мм, n_D^{20} 1,4815, d_4^{20} 0,9620. Мол. вес найдено 260; вычислено для $C_{16}H_{30}O_2$ 254. MR_D найдено 75,5; вычислено 74,8.

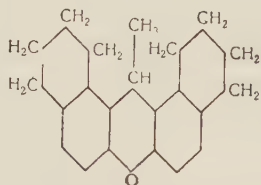
Соединение может быть идентифицировано как 1,1-(4,4'-диокси-3,3'-диметил)дициклогексилэтан



Гидрогенизация алкилата β -нафтола

Гидрогенизация проводилась в условиях, аналогичных предыдущим. Получена прозрачная вязкая жидкость. Т. кип. 178—179°/1 мм, n_D^{20} 1,5151, d_4^{20} 0,9800. Мол. вес. найдено 308; 302; вычислено для $C_{22}H_{24}O$ 304. MR_D найдено 92,5; вычислено 91,6.

Полученное гидросоединение можно идентифицировать как ди(тетрагидронафто)пиран:



Полученные впервые таким путем гидросоединения могут служить основой для глубокого теоретического и практического изучения реакции гидрогенизации диарилэтано́в.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
29 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

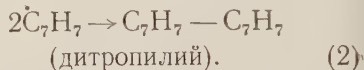
¹ В. Л. Вайсер, ДАН, 87, № 4 (1952). ² В. Л. Вайсер, А. М. Поликарпова, ДАН, 84, № 1 (1952). ³ В. Л. Вайсер, ДАН, 103, № 5 (1955). ⁴ В. Л. Вайсер, А. М. Поликарпова, ДАН, 108, № 3 (1956). ⁵ В. Л. Вайсер, ДАН, 115, № 1 (1957).

С. И. ЖДАНОВ и академик А. Н. ФРУМКИН

ПОЛЯРОГРАФИЯ ИОНА ТРОПИЛИЯ

Полярограмма иона тропилия ($C_7H_7^+$) на фоне $LiCl$ содержит три волны (рис. 1, 3), из которых третья с $\varphi_{1/2} \approx -1,5$ в (н. к. э.) отвечает разряду H^+ -ионов, возникающих при гидролизе соли тропилия ⁽¹⁾. В данном сообщении рассматривается природа остальных волн. В качестве исходного материала в работе был использован перхлорат тропилия.

При $[C_7H_7^+] < 3 \cdot 10^{-4}$ М полярограмма содержит только первую волну (рис. 1, 2) с $\varphi_{1/2} \approx -0,30$ в, предельный ток которой пропорционален \sqrt{h} (h — высота столба ртути над каплей), что указывает на диффузионную природу его. Наклон этой волны равен ~ 80 мв. Согласно микроулонометрическим данным на 1 моль $C_7H_7^+$ при восстановлении расходуется 1 фарадей электричества. В изученном интервале ($10^{-4} - 1$ М) $\varphi_{1/2}$ не зависит от $[H^+]$. Таким образом, наиболее вероятным представляется следующий механизм восстановления $C_7H_7^+$:



Этот вывод подтверждается данными Дёринга и Крауха ⁽²⁾, которые приготовили дитропилий восстановлением соли тропилия цинковой пылью.

Из сравнения поляризационной и электрокапиллярной * кривых тропилия (рис. 1) следует, что ионы $C_7H_7^+$ восстанавливаются в адсорбированном состоянии. При этом можно представить себе, что адсорбированный радикал \dot{C}_7H_7 связан с поверхностью металла с помощью электрона.

При такой трактовке разряд иона тропилия оказывается аналогичным раз-

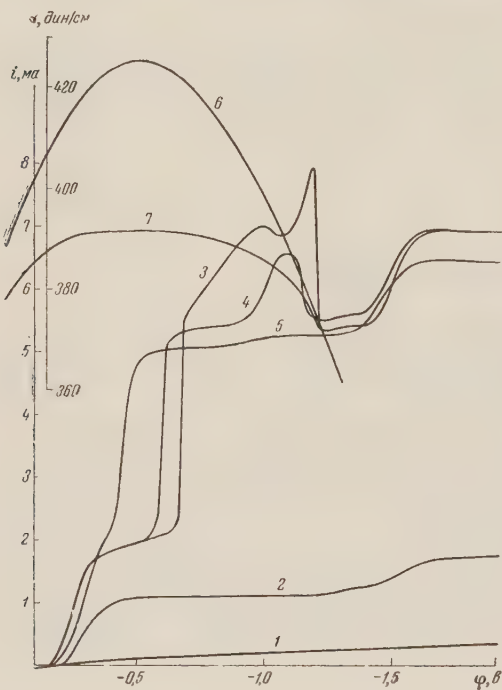


Рис. 1. Поляризационные и электрокапиллярные кривые иона тропилия. Состав растворов: $[LiCl] = 0,1$ М; $[C_7H_7ClO_4]$: 1 — 0, 2 — $2 \cdot 10^{-4}$, 3 — $5 \cdot 10^{-3}$ М; [желатина]: 1 — 3 — 0, 4 — $1,48 \cdot 10^{-3}$, 5 — $1 \cdot 10^{-3}\%$. Кривая 6 измерена в растворе 0,1 М $HClO_4$, кривая 7 — в растворе 0,1 М $HClO_4 + 0,01$ М $C_7H_7ClO_4$; $t = 25^\circ$. Кривая 5 расположена ниже кривой 4 из-за разбавления раствора по тропилию раствором желатины

* Электрокапиллярные кривые были измерены [М. А. Геровичем] и Н. С. Поляновской на кафедре электрохимии Московского университета.

яду металлических катионов, которые присоединяются к решетке металла, заменяя молекулы воды гидратной оболочки на электроны металла.

Предположение, согласно которому в адсорбированном радикале тропилия в какой-то мере сохраняется ионная структура, позволяет объяснить относительную устойчивость этого адсорбированного радикала, что должно способствовать повышению его стационарной поверхностной концентрации при протекании электродного процесса и, следовательно, реакции димеризации. Как известно, в случае галоидопроизводных восстановление обычно идет с присоединением двух электронов и приводит к замещению галоида водородом без удвоения числа атомов углерода в молекуле (3).

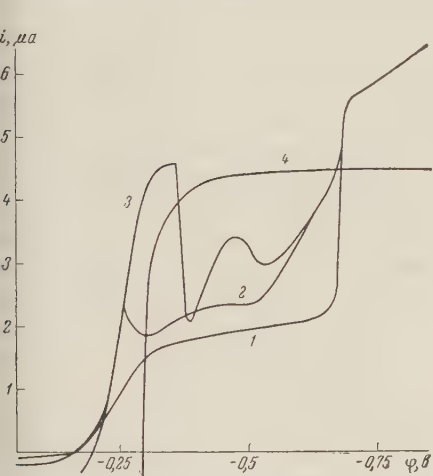


Рис. 2. Влияние КЖ на поляризационные кривые тропилия. Состав растворов: 0,1 М $\text{KCl} + 10^{-3}\text{M C}_7\text{H}_7\text{ClO}_4 + \text{KJ}$. [КЖ]: 1—0, 2— $5 \cdot 10^{-5}$, 3— $5 \cdot 10^{-4}$ М. 4—0,1 М КЖ + $10^{-3}\text{M C}_7\text{H}_7\text{ClO}_4 + 5 \cdot 10^{-3}\%$ желатин; $t = 25^\circ$

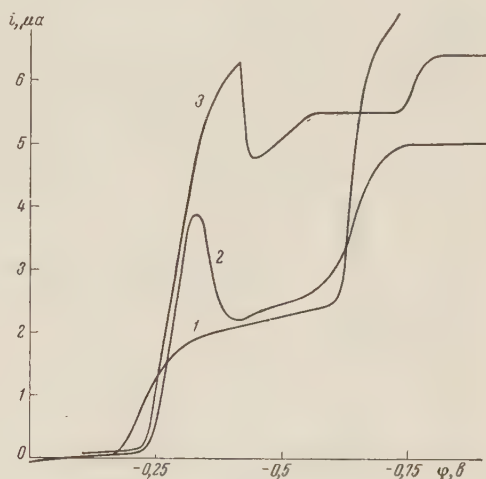


Рис. 3. Влияние β -нафтола на поляризационную кривую тропилия. Состав растворов: 1—0,1 М $\text{KCl} + 10^{-3}\text{M C}_7\text{H}_7\text{ClO}_4$ ($t = 25^\circ$), 2—0,1 М $\text{KCl} + 10^{-3}\text{M C}_7\text{H}_7\text{ClO}_4$ + насыщ. β -нафтол ($t = 25^\circ$), 3—0,1 М $\text{KCl} + 10^{-3}\text{M C}_7\text{H}_7\text{ClO}_4$ + насыщ. β -нафтол ($t = 50^\circ$)

При $[\text{C}_7\text{H}_7^+] \sim 3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ рост первой волны прекращается. Дальнейшее возрастание $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ приводит к появлению второй волны с $\varphi_{1/2} \sim -0,7$ в рис. 1, 3). В этих условиях $i_{\text{пр}}$ первой волны делается пропорциональным h , что указывает на адсорбционную природу волны. Сумма $i_{\text{пр}}$ двух волн пропорциональна $\sqrt{h^*}$ и $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$, т. е. определяется диффузией C_7H_7^+ . Микрокулометрические измерения показали, что при потенциалах второй волны процесс остается одноэлектронным.

После известной работы Брдижки (4), в которой на примере метиленовой голубой была разработана теория адсорбционных волн для обратимых систем, было найдено большое число органических и неорганических соединений, также обнаруживающих адсорбционные волны. В большинстве случаев, однако без доказательства обратимости процесса, появление адсорбционной предволны связывается, как и в теории Брдижки, с выигрышем энергии при адсорбции продукта восстановления.

Адсорбционная волна тропилия обладает свойствами, существенно отличающимися ее от волн Брдижки:

1. Согласно теории Брдижки, из $i_{\text{пр}}$ адсорбционной волны может быть вычислено максимальное число молекул, адсорбируемых единицей поверхности электрода, и площадь, занимаемая одной молекулой. Такой же расчет, выполненный для нашего случая, приводит к слишком малой величине

* Вследствие этого высота одной второй волны с ростом h уменьшается, что было приято в (4) за указание на кинетическую природу волны.

—5,6 Å² на радикал C₇H₇. Заниженные величины были получены и другими авторами (^{5, 6}).

2. Волны Брдики с ростом температуры исчезают вследствие снижения адсорбируемости (^{4, 7}). Адсорбционная волна тропилия с ростом температуры возрастает, причем температурный коэффициент $i_{\text{пр}}$ в интервале 25—95° равен примерно 1,5% на градус.

3. При добавлении поверхностно-активных веществ, адсорбирующихся на ртути более прочно, чем продукт восстановления, волна Брдики исчезает (^{4, 8, 9}). Противоположное действие поверхностно-активные вещества

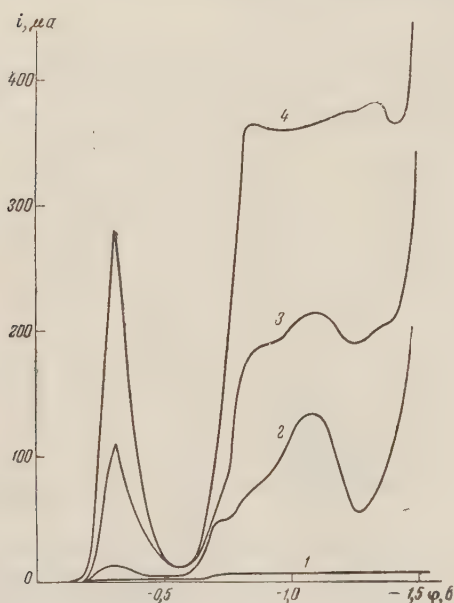


Рис. 4. Поляризационные кривые тропилия при различных его концентрациях. Состав раствора: 1 — 0,1 M LiCl + 10⁻³ M C₇H₇ClO₄, 2 — 0,35 M HCl + 0,011 M C₇H₇ClO₄, 3 — 1 M HCl + 0,05 M C₇H₇ClO₄, 4 — 1 M HCl + 0,1 M C₇H₇ClO₄

оказывают на адсорбционную волну тропилия. Добавление поверхностно-активных анионов приводит к возрастанию $i_{\text{пр}}$ адсорбционной волны в ограниченной или даже во всей области потенциалов адсорбционной волны до величины $i_{\text{пр}}$ второй волны (рис. 2). Активность анионов в указанном смысле возрастает в ряду Br⁻, CNS⁻, J⁻.

Опыт показывает, что аналогично действуют нейтральные молекулы органических веществ, например, β-нафтол (рис. 3), камфора, гидрохинон, паратолуидин и желатина (рис. 1) и даже катионы, например, сами ионы тропилия при достаточно высокой концентрации (рис. 4). Подобные эффекты наблюдались и другими исследователями (¹⁰⁻¹³).

Таким образом, природа адсорбционной волны тропилия отлична от природы волн Брдики. Очевидно, появление адсорбционной волны тропилия является следствием торможения электроодного процесса адсорбционной пленкой дитропилия*. Высота адсорбционной волны определяется ко-

личеством ионов C₇H₇⁺, восстановление которых необходимо для покрытия поверхности электрода сплошной пленкой дитропилия, увеличенным на количество ионов C₇H₇⁺, продукт восстановления которых десорбируется с поверхности. Десорбция, очевидно, ускоряется с температурой, чем и определяется наличие положительного температурного коэффициента $i_{\text{пр}}$.

Любопытно, что при необратимом восстановлении галоидопроизводных циклогексана, как показали Кемуля и Цисак (¹⁵), адсорбция деполаризатора приводит к появлению адсорбционной предволны, т. е. к облегчению процесса, а не к торможению, как это следует из теории Брдики для обратимых процессов.

Прочность адсорбции дитропилия, осуществляемой, согласно представлениям М. А. Геровича (¹⁶), за счет взаимодействия с металлом π-электронов, с ростом отрицательного потенциала ослабляется, что приводит к снятию торможения и появлению второй волны (рис. 1).

Поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся прочнее дитропилия, препятствуют образованию адсорбционного слоя дитропилия, но сами

* Аналогичное толкование причин появления адсорбционной предволны при необратимом восстановлении ванадата натрия было дано недавно Шмидом и Рейли (¹⁴).

в исследованных нами случаях столь существенного влияния на кинетику электродного процесса не оказывают. Опыт показывает, что полное устранение торможения добавками поверхностно-активных веществ достигается не всегда. В таких случаях на первой волне тропилия наблюдается минимум тока (рис. 2, 2 и 3, рис. 3 и 4).

В отсутствие поверхностно-активных веществ на второй волне тропилия развивается полярографический максимум сложной формы (рис. 1, 3), легко подавляемый желатиной (кривые 4 и 5). Вблизи потенциала десорбции дитропилия ток максимума возрастает, а затем резко снижается. Этот спад тока первоначально был неправильно истолкован ⁽¹⁾ как прекращение процесса (1) при десорбции. Необходимо дальнейшее исследование.

В присутствии ионов J^- и желатины, которая добавлялась для подавления максимума, удалось определить форму волны тропилия, не искаженной адсорбцией дитропилия. В этих условиях волна тропилия не симметрична: верхняя ее часть менее крутая, чем нижняя. Такая форма волны соответствует представлениям об обратимости электродной стадии (1) с последующей быстрой димеризацией продукта восстановления (2)* ⁽¹⁷⁾.

Продукт полного гидролиза соли тропилия — окись тропилия ⁽²⁾ обнаруживает одну одноэлектронную необратимую (наклон 87 мв) волну восстановления с $\varphi_{1/2} = -2,09$ в.

Авторы пользуются случаем выразить признательность М. Е. Вольпину за предоставление препарата перхлората тропилия.

Поступило
19 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Е. Вольпин, С. И. Жданов, Д. Н. Курсанов, ДАН, **112**, 264 (1957).
² W. E. v. Doering, H. Krauch, Angew. Chem., **68**, 661 (1956). ³ I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, Polarography, N. Y., 1952. ⁴ R. Brdicka, Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 522 (1947). ⁵ А. Трифонов, Изв. Хим. инст. Българ АН, **4**, 21 (1956).
⁶ L. Stárka, A. Vystrčil, B. Stárková, Coll. Czech. Chem. Comm., **23**, 206 (1958).
⁷ M. Voříšková, Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 607 (1947). ⁸ K. Wiesner, Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 594 (1947). ⁹ S. Wawzonek, J. D. Fredrikson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3985 (1955). ¹⁰ I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, Polarography, **1**, N. Y., 1952, p. 580. ¹¹ A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 221 (1954).
¹² P. Silvestroni, Ricerca Sci., **24**, 1695 (1954). ¹³ А. С. Загайнова, А. Г. Стромберг, ДАН, **105**, 747 (1955). ¹⁴ R. W. Schmid, C. N. Reiley, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2087 (1958). ¹⁵ W. Kemula, A. Cisaak, Roczn. Chem., **31**, 837 (1957). ¹⁶ М. А. Герович, ДАН, **105**, 1278 (1955). ¹⁷ J. Koutecký, V. Hanuš, Coll. Czech. Chem. Comm., **20**, 124 (1955).

* Решение задачи для этого случая было доведено до конца В. С. Крыловым и Б. М. Графовым. Для нижнего и верхнего участков волны были получены два различных уравнения волны, хорошо описывающих экспериментальную кривую.

М. Г. КАГАНЕР

ИЗОТЕРМА АДсорбции АЗОТА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 13 V 1958)

Адсорбция газов при низких давлениях почти не привлекала до недавнего времени внимания исследователей. В связи с развитием термодинамики адсорбции экспериментальные данные в этой области приобрели важное значение, в частности для вычисления поверхностного давления и энтропии молекул газа, адсорбированных на твердой поверхности. Такие данные необходимы также для исследования неоднородных поверхностей. Измерения адсорбции газов при низких давлениях имеют и прикладное значение, в частности в вакуумной технике. Так например, в металлических сосудах Дьюара для сжиженных газов адсорбенты используются для поглощения остаточных газов при давлениях 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.

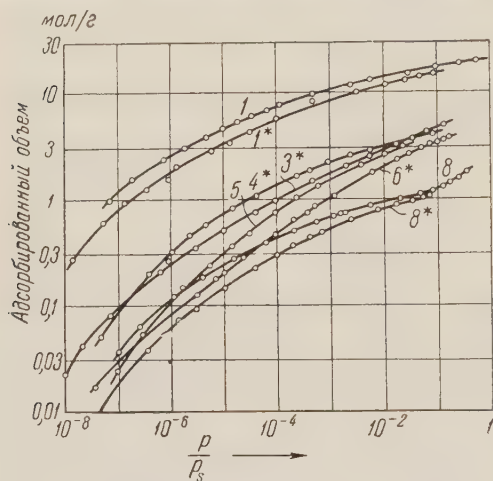


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при температурах 77,6 и 90,1° К и давлениях от $1 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^2$ мм рт. ст. Цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

чей данной работы является установление закономерностей при адсорбции в области низких давлений вплоть до района применимости закона Генри. С этой целью были сняты изотермы адсорбции азота при 77,6 и 90,1° К и давлениях до $p/p_s = 1 \cdot 10^{-8}$ несколькими адсорбентами. Измерения проведены объемным методом*. При давлениях ниже $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. равновесие достигалось через 15—25 час. При определении давления вносилась поправка на термомолекулярный эффект⁽¹⁾. Результаты опытов приведены на рис. 1.

Характеристика исследованных адсорбентов дана в табл. 1. Измерения для кускового силикагеля КСМ и алюмогеля А-2 были выполнены ранее⁽²⁾. В табл. 1 приведены также данные для непористого адсорбента — сернокислого бария⁽³⁾. Удельная поверхность адсорбентов определена методом, предложенным автором⁽²⁾.

Основная трудность установления общих зависимостей при малых степенях покрытия поверхности заключается в большом влиянии неоднородности поверхности на адсорбционные свойства в этой области. Адсорбция происходит здесь, в основном, на наиболее активных участках поверхности, в частности в ультратонких порах. Как известно, при $p \rightarrow 0$ адсорб-

* В проведении опытов принимала участие А. И. Данилина.

Характеристика адсорбентов

№№	Наименование образца	$T, ^\circ\text{K}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	α	β	D
1	Кокосовый уголь	77,6	1561	6,38	7,96	0,0215
1*	»	90,1	1604	6,22	10,6	0,0335
2	Силикагель КСМ куск.	77,6	629	5,42	4,84	0,0247
3*	Силикагель КСМ гран.	90,1	426	5,84	20,7	0,0448
4*	Силикагель С-У	90,1	393	5,39	5,95	0,0290
5	Силикоаэрогель	77,6	338	4,96	13,2	0,0414
6*	Силикагель крупнопор.	90,1	333	5,32	39,5	0,0564
7	Алюмогель А-2	77,6	143	5,67	6,69	0,0281
8	Активный глинозем	77,6	114	5,70	7,15	0,0275
8*	»	90,1	113	5,1	11,5	0,0357
9	Сернокислый барий	77,4	9,4	5,98	3,20	0,0169

ция должна подчиняться закону Генри. В большинстве экспериментальных работ эта область не была достигнута. В некоторых работах пропорциональность между адсорбцией и давлением была найдена при сравнительно высоких давлениях (⁴, ⁵), что связано, по-видимому, с малой продолжительностью

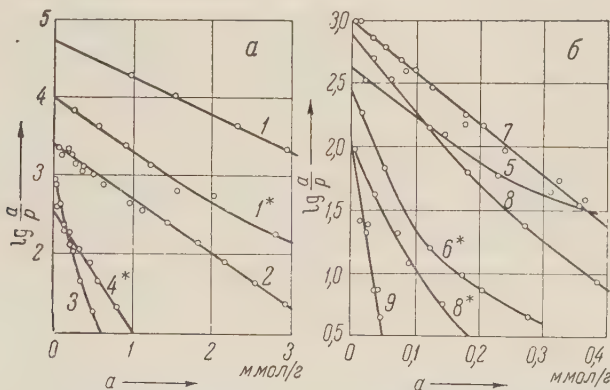


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота в координатах уравнения Вильямса — Генри. Цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

опытов, недостаточной для достижения равновесного состояния. Для представления опытных данных в области низких давлений рекомендовано несколько уравнений. Большинство исследователей (⁶⁻⁹) считает наиболее пригодным уравнение Фрейндлиха. В ряде случаев хорошее приближение дают уравнения М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича (¹⁰⁻¹²) и Лэнгмюра (¹³).

Как следует из вида изотерм на рис. 1, наши опытные данные в области низких давлений не подчиняются уравнению Фрейндлиха. Уравнение М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича (¹⁴) в уточненной форме (²) имеет следующий вид:

$$\lg \theta = -D \left(\lg \frac{p}{p_s} \right)^2, \quad (1)$$

где θ — степень покрытия поверхности. Опытные данные следуют уравнению (1) при относительных давлениях от 0,005 — 0,03 до 10^{-5} — 10^{-4} . В области более низких давлений точки укладываются на прямые линии в координатах $\lg \theta - \left(\lg \frac{p}{p_s} \right)^2$ для адсорбентов №№ 1, 5 и 6.

Исследование показало, что начальный участок изотермы для всех изученных адсорбентов может быть с достаточным приближением представ-

лен прямой линией в координатах $\lg \frac{a}{p} - a$ уравнения Вильямса — Генри:

$$\lg \frac{a}{p} = A - Ba, \quad (2)$$

где a — адсорбированное количество газа, p — соответствующее давление, A и B — постоянные. На рис. 2 приведены в указанных координатах начальные участки полученных нами изотерм. Точки укладываются на прямые при давлениях ниже $1-2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Уравнение (2) может быть представлено также в следующем виде:

$$\lg \frac{\theta}{p/p_s} = \alpha - \beta \theta, \quad (3)$$

где α и β — безразмерные постоянные.

Уравнение (3) может служить для представления изотермы адсорбции при θ от 0 до 0,1—0,3, тогда как уравнение (1) охватывает область θ от 0,1—0,5 до 0,75—0,9. Таким образом, оба уравнения охватывают почти всю мономолекулярную область адсорбции. На рис. 3 приведена в качестве примера изотерма адсорбции для силикагеля С-У. Как видно из рисунка, переход от уравнения (1) к (3) происходит здесь при значении

Рис. 3. Изотермы адсорбции азота силикагелем С-У при $90,1^\circ \text{ К}$. 1 — уравнение (1), 2 — уравнение (3)

θ около 0,2. Аналогичная картина имеет место и для остальных изученных адсорбентов. Исключение составляют силикагели №№ 3 и 6, у которых переход охватывает довольно широкую область $\theta = 0,03-0,3$, и кокосовый уголь при $90,1^\circ \text{ К}$ с переходной областью $\theta = 0,1-0,6$. Следует при этом отметить, что в трех последних случаях опытные точки в переходной области ложатся на прямые линии в координатах $\lg \theta - \left(\lg \frac{p}{p_s}\right)^2$ с новыми значениями D .

В некоторых случаях, например при вычислении энтропии адсорбированных молекул, важно экстраполировать опытные данные к $p = 0$. Результаты данной работы показывают, что надежным методом экстраполяции является построение изотермы адсорбции в координатах $\lg \frac{a}{p} - a$. При $p \rightarrow 0$ величина a/p стремится к определенному пределу, который легко может быть найден из графика.

Линейная область Генри на изотермах появляется при очень низких давлениях. Практически (с точностью около 1%) линейная зависимость существует при $p/p_s \leq 10^{-7}-10^{-8}$, что соответствует степени покрытия $\theta < 0,01$.

Как видно из табл. 1, коэффициенты α и β уравнения (3), так же как и D в уравнении (1), для разных адсорбентов отличаются друг от друга. Следовательно, абсолютные (на 1 м^2 поверхности) изотермы адсорбции азота различными адсорбентами, в том числе и крупнопористыми, не совпадают между собой в мономолекулярной области. Согласно результатам измерений при уменьшении средних размеров пор коэффициент α , как правило, возрастает, тогда как β и D уменьшаются. Повышение температуры приводит к снижению величины α и увеличению β , коэффициент D при этом возрастает (по теории он пропорционален квадрату абсолютной температуры). Исследование позволило установить, что коэффициенты α , β и D связаны между собой определенной функциональной зависимостью. На рис. 4 даны значения $\lg \beta/\alpha$ в зависимости от D . Можно считать, что полученная прямая линия выражает общую закономерность для адсорбции азота различными

адсорбентами при температурах ниже критической. Найденная зависимость может быть представлена уравнением

$$\frac{\lg \beta}{\alpha} = 26,2 D \quad (4)$$

Данные табл. 1 приводят к парадоксальному на первый взгляд выводу: тем более крупнопористым является адсорбент, тем больше коэффициент β , характеризующий отклонение изотермы адсорбции при низких давлениях от закона Генри. Причиной этого явления заключается в следующем. Изготовленные обычными способами адсорбенты, в том числе и такие крупнопористые как силикоаэрогель (средний размер пор около 200 Å), содержат некоторое количество ультратонких пор, в которых и происходит, в основном, адсорбция при самых низких давлениях. Поэтому значения величины α , характеризующей адсорбцию в указанной области, близки между собой для различных адсорбентов. У крупнопористых адсорбентов количество тонких пор сравнительно мало, поэтому у них величина отношения $\frac{\theta}{p/p_s}$ быстро падает при заполнении небольшой доли поверхности этими значениями, соответствующих адсорбции в широких порах. В качестве примера можно указать на адсорбенты №№ 5 и 6 (рис. 2 б). Специально приготовленный однородный крупнопористый адсорбент совершенно не имеющий тонких пор, должен иметь сравнительно малые значения α и β , сохраняя довольно высокую величину D . При этом соотношение (4) останется, по-видимому, справедливым.

На основании изложенного может быть предложен метод построения изотермы адсорбции в мономолекулярной области вплоть до $\theta = 0$ по трем опытным точкам. Две точки должны быть получены в области $\theta = 0,5-0,75$ и одна — при $\theta = 0,1$. В случае адсорбции азота при температуре его кипения два замера следует произвести при давлении 0,5—5,0 мм рт. ст. и один замер при $p = 1-2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Нанеся первые две точки на график в координатах $\lg \alpha - \left(\lg \frac{p}{p_s} \right)^2$ и проведя через них прямую, можно найти α_m — количество газа, адсорбированного в мономолекулярном слое, и D . С помощью соотношения (4) находим постоянные α и β уравнения (3), подставляя в него значения α/α_m и p/p_s для третьей точки.

Использование установленных закономерностей исключает необходимость проведения длительных и трудоемких измерений при низких давлениях.

Научно-исследовательский институт
кислородного машиностроения

Поступило
13 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. C h u L i a n g, J. Appl. Phys., **22**, 148 (1951). ² М. Г. Каганер, ДАН, **116**, 51 (1957). ³ Б. В. Ильин, А. В. Киселевич, ДАН, **75**, 827 (1950). ⁴ H. R o e, Phil. Mag., **1**, 1042 (1926). ⁵ A. M a g n u s, A. M ü l l e r, Zs. Phys. Chem., A, **148**, 41 (1930). ⁶ O. W i n k l e r, Zs. Techn. Phys., **14**, 319 (1933). ⁷ W. C. F r a n k e n b u r g, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1827 (1944). ⁸ J. de Dios Lopez-Gonzalez, G. C a r p e n t e r, V. R. D i e t z, J. Res. Nat. Bur. Stand., **55**, 11 (1955). ⁹ М. Н. Г р i m b r u s t e r, J. B. A u s t i n, J. Am. Chem. Soc., **66**, 159 (1944). ¹⁰ М. М. Д у б и н и н, Е. Д. Заверина, Л. В. Радужкевич, ЖФХ, **21**, 1351 (1947). ¹¹ М. М. Д у б и н и н, Е. Д. Заверина, ЖФХ, **23**, 469 (1949). ¹² В. П. Д р e v i n g, Б. Киселев, О. А. Лихачева, ЖФХ, **25**, 710 (1951). ¹³ M. L. C o g g i n, Phys. Chem., **59**, 313 (1955). ¹⁴ М. М. Д у б и н и н, Л. В. Радужкевич, ДАН, **55**, 31 (1947).

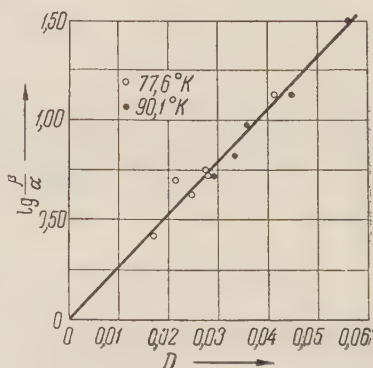


Рис. 4. Зависимость между постоянными уравнений (1) и (3)

Н. А. КЛЕЙМЕНОВ и А. Б. НАЛБАНДЯН

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА, ИНИЦИИРОВАННОЙ АТОМАМИ
КИСЛОРОДА, ОБРАЗУЮЩИМИСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ
РАСПАДЕ ОЗОНА**

(Представлено академиком В. Н. Ксандртьевым 23 V 1958)

В предыдущих работах ⁽¹⁾ было показано, что при окислении метана озонированным кислородом реакцию инициируют атомы кислорода, возникающие в результате термического распада озона. В этих условиях главными продуктами реакции являются гидроперекись метила и формальдегид. Представлялось важным изучить зависимость выхода этих продуктов от различных параметров: состава смеси, концентрации озона, времени контакта и др. и сопоставить полученные закономерности с результатами сенсibilизированного ртутью окисления метана и его высших гомологов, где начальными активными центрами, инициирующими цепное окисление, являются алкильные радикалы.

Опыты по окислению озонированным кислородом проводились при атмосферном давлении на струевой установке при временах контакта от 6 до 32 сек. В работе использовался аэрационный метан, тщательно очищенный от углекислоты и следов непредельных углеводородов. Кислород брался из баллона и тщательно высушивался пропусканием через серную кислоту. Озон получался пропусканием части кислорода, подаваемого в реактор через три последовательно присоединенных озонатора. Анализ на озон и гидроперекись метила проводился йодометрическим методом. Формальдегид определялся полярографическим или гидроксиламиновым методом.

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 представлены кинетические кривые образования гидроперекиси метила, полученные для трех составов смеси при $T = 150^\circ$. Опыты проводились в условиях постоянной концентрации озона в исходной смеси и в условиях, когда отходящие газы содержали некоторое количество не распавшегося озона. Как видно, в исследованном интервале времени пребывания выход перекиси растет по линейному закону.

На рис. 2 приведена связь между выходом перекиси и формальдегида от концентрации озона для эквимолекулярной смеси метана с кислородом при времени контакта 21 сек. и температурах 150 и 180° . Из рисунка видно, что количества образовавшихся перекиси и формальдегида пропорциональны концентрации исходного озона в смеси. Следует отметить, что линейная зависимость сохраняется до тех пор, пока отходящие газы содержат озон. При высоких температурах (200° и более), когда поступающий в реактор

зон распадается, не успев дойти до его конца, пропорциональная зависимость нарушается.

Для выяснения влияния метана на выход гидроперекиси метила была составлена специальная серия опытов. Эти опыты проводились при $T = 150^\circ$, постоянном времени контакта ($t = 21$ сек.) и содержании озона в исходной смеси, равном 1,08%. Во всех опытах концентрация кислорода сохранялась постоянной, а концентрация метана изменялась посредством замены части его на азот. Из полученных данных следовало, что количество образовавшейся перекиси растет с ростом концентрации метана по линейному закону. Анализ отходящих газов показал, что в этих опытах количество распавшегося озона сохраняется постоянным. Аналогичная зависимость была получена при $T = 180^\circ$.

Если концентрацию кислорода в ходе опытов не сохранять постоянной и изменять состав смеси путем замены кислорода метаном, то в этом случае, как видно из рис. 3 (кривая 1), линейная зависимость между количеством образовавшейся перекиси и концентрацией метана нарушается. Подробное рассмотрение показывает, что отклонение от прямолинейности связано с тем, что с увеличением концентрации метана количество распавшегося озона растет, благодаря чему растет и количество образовавшейся

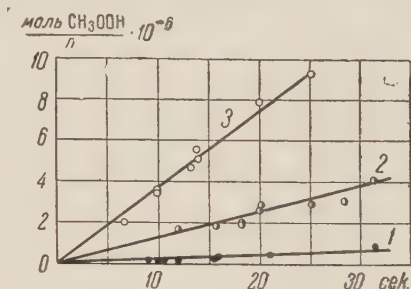


Рис. 1 Зависимость выхода гидроперекиси метила от времени контакта при трех составах смеси. $T = 150^\circ$. Концентрация озона в исходной смеси 0,32 объ. мн. %. 1 — 10% $\text{CH}_4 + 90\%$ O_2 , 2 — 50% $\text{CH}_4 + 50\%$ O_2 , 3 — 90% $\text{CH}_4 + 10\%$ O_2

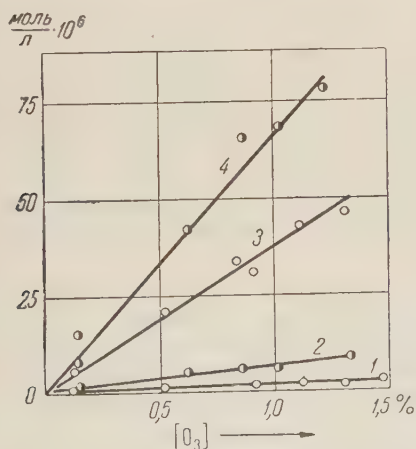


Рис. 2. Зависимость выхода гидроперекиси метила (1, 2) и формальдегида (3, 4) от концентрации озона в исходной смеси при двух температурах. 1, 3 при 150° , 2, 4 при 181° . Время контакта 21 сек. Состав смеси: 50% $\text{CH}_4 + 50\%$ O_2

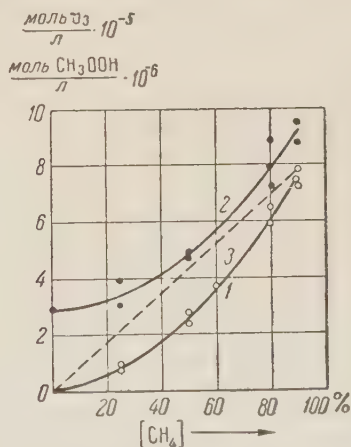


Рис. 3. Зависимость выхода гидроперекиси метила (1) и разложение озона (2) от состава метанокислородной смеси. 3 — выход гидроперекиси метила, приведенной к постоянному количеству разложившегося озона. $T = 150^\circ$. Время контакта 21 сек. Концентрация озона в исходной смеси 0,28 объемн. %

перекиси. Кривая 2 на рис. 3 показывает, как растет количество распавшегося озона с ростом концентрации метана. Если теперь экспериментальные данные пересчитать на одинаковое количество распавшегося озона, приняв

количество распавшегося озона, где реагирующая смесь содержит 90% метана, равным единице, то мы по-прежнему получим прямолинейную зависимость между количеством образовавшейся перекиси и концентрацией метана (рис. 3, 3). Из этих опытов следует, что распад озона увеличивается при замене части кислорода метаном. Такого явления не наблюдалось при замене части метана азотом. Это означает, что метан и азот действуют на разложение озона примерно одинаково. Кислород влияет на распад озона значительно слабее метана и азота. Это находится в согласии с выводами других исследователей ⁽²⁾, изучавших скорость распада озона в зависимости от добавок различных газов.

На рис. 4 изображена зависимость выхода перекиси от кислорода. В этой серии опытов концентрация метана в исходной смеси сохранялась неизменной, часть же кислорода заменялась азотом. Из рис. 4 видно, что выход перекиси (кривая 1) падает с ростом содержания кислорода в смеси. Однако и в этом случае ближайшее рассмотрение показало, что несмотря на то,

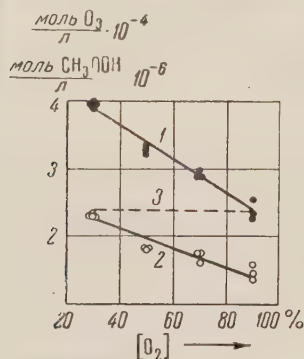


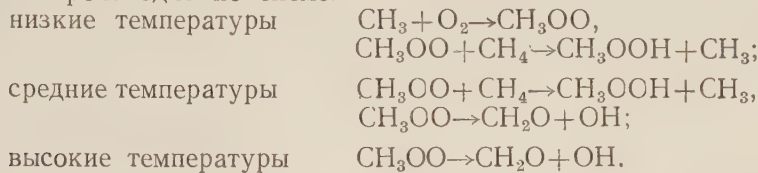
Рис. 4. Зависимость выхода гидроперекиси метила (1) и разложения озона (2) от концентрации кислорода при постоянной концентрации метана 10% и озона 0,3 объемн. %. $T = 150^\circ$. Время контакта 21 сек.

что концентрация озона в исходной смеси сохранялась постоянной, количество распавшегося озона в разных точках разное (рис. 4, 2). По мере увеличения концентрации кислорода, т. е. по мере уменьшения количества азота, количество распавшегося озона уменьшается. Пересчитав полученные экспериментальные результаты на одинаковое количество распавшегося озона, приняв количество распавшегося озона в точке, соответствующей 90% кислорода за единицу, мы получим прямую 3, горизонтальную оси абсцисс. Это означает, что в исследованном интервале изменения концентрации кислорода (от 30 до 90%) количество образовавшейся перекиси не зависит от концентрации кислорода.

В ходе работы выяснилось, что соотношение между продуктами реакции — перекисью и формальдегидом — сильно зависит от отношения S/V . С уменьшением S/V отношение гидроперекиси метила к формальдегиду растет. При малых значениях S/V количество перекиси может стать заметно больше формальдегида. Из этих данных можно сделать вывод, что перекисные радикалы, по-видимому, погибают на стенках сосуда с образованием формальдегида. Кроме этого, часть формальдегида возникает из перекиси, которая в некоторых условиях может частично распасться на формальдегид и воду.

Сопоставляя полученные нами основные результаты (пропорциональность скорости реакции концентрации метана, независимость ее от содержания кислорода в смеси, пропорциональность концентрации атомов кислорода и др.) с результатами, полученными при фотохимическом окислении метана этана и пропана ⁽³⁻⁷⁾, в которых в том же температурном интервале были получены одинаковые продукты реакции и установлены аналогичные зависимости, можно утверждать, что несмотря на различие в инициировании (в первом случае атомы кислорода, во втором — алкильные радикалы) механизм окисления в обоих случаях одинаков. В обоих случаях реакция протекает через одни и те же стадии. Очевидно, при воздействии атомов

кислорода на метан также образуются метильные радикалы (по схеме: $\dot{O} + CH_4 \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{O}H$), которые и ведут основную цепь. Дальнейшее развитие цепей происходит по схеме:



Поступило
21 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Клейменов, И. Н. Антонова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян, ЖФХ, **30**, 794 (1956); J. Chim. Phys., **54**, 321 (1957); Н. А. Клейменов, А. Б. Налбандян, ДАН, **122**, № 1 (1958). ² E. H. Riesenfeld, E. Wasmuth, Zs. phys. Chem., **143** A, 397 (1929); V. Beretta, H. J. Schumacher, Zs. phys. Chem., **17** B, 417 (1932); W. D. Grath, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., **242**, 265 (1957). ³ А. Б. Налбандян, ЖФХ, **22**, 1443 (1948). ⁴ А. Б. Налбандян, ДАН, **66**, 413 (1949). ⁵ Н. Ф. Фок, В. В. Береславский, А. Б. Налбандян, В. Я. Штерн, ДАН, **67**, 499 (1949). ⁶ Н. Ф. Фок, А. Б. Налбандян, ДАН, **85**, 1093 (1952); **86**, 589 (1952); **89**, 125 (1953). ⁷ Н. Ф. Фок, А. Б. Налбандян, Сborn. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955.

С. И. КРИЧМАР

О МАСШТАБАХ СТРУКТУРНОГО ТРАВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКЕ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 V 1958)

В ряде работ (^{1,2}) было показано, что несмотря на высокую степень совершенства поверхности металла после электрохимической полировки, она в ряде случаев обладает структурой травления. Г. С. Воздвиженский (²) показал, что даже в тех случаях, когда структура травления не может быть обнаружена прямым микроскопическим исследованием, ее существование можно доказать рядом других приемов (метод максимального блеска (³) и др.).

Процессы электрополировки, как и другие процессы анодного растворения, связаны непосредственно с разрушением граней кристаллов, из которых выполнена обрабатываемая поверхность. Электрохимические неоднородности этих граней, в зависимости от обстоятельств, могут проявляться в форме микроструктурного травления в большей или меньшей степени. Как известно, при электрохимической полировке травление поверхности при микроскопическом наблюдении, как правило, не наблюдается. Нами было показано, что в этом случае создаются условия, благоприятствующие подавлению обычного структурного травления (⁴). Однако не исключена возможность, что выявление кристаллической структуры металла может происходить в более мелких, субмикроскопических масштабах, при которых влияние сдерживающих травление факторов значительно слабее.

Как видно из данных, приведенных в (⁴), при электрохимической полировке сглаживание микрорельефа поверхности чистого металла после травления не отличается от сглаживания следов механической обработки. Это дает основания предполагать, что в данном случае реализуются условия, не только благоприятствующие сглаживанию, но и препятствующие в определенных масштабах проявлению индивидуальных особенностей отдельных кристаллических составляющих поверхности. Как отмечалось в (⁴), эти условия чаще всего реализуются в области предельного тока, где вследствие образования насыщенного слоя продуктов реакции, а иногда образования твердой пленки сходятся вольтамперные характеристики различных структурных элементов.

Однако при рассмотрении растворяющегося анода необходимо учитывать, что вблизи очень мелких кристаллических включений будут существовать области пересыщения. Это должно приводить к возрастанию градиента концентрации, а следовательно, и плотности тока в этих участках. Растворение здесь будет протекать более интенсивно до тех пор, пока градиент не выравняется за счет увеличения расстояния между поверхностью анода в этом участке и внешней эффективной границей диффузионного слоя. В случае образования на поверхности анода твердых пленок перенос вещества осуществляется сквозь поры в них. Наличие у поверхности участков с повышенной концентрацией и в этом случае должно вызывать более интенсивное растворение металла в этих участках. Из изложенного следует, что электрохимическая полировка металлов не может препятствовать декристаллизации

кристаллических образований, размеры которых оказывают заметное влияние на повышение растворимости металла.

Оценим масштабы травления. Будем рассматривать наиболее простой случай поведения анода из чистого металла в электролите, не образующем в рассматриваемой области потенциалов пассивных пленок. Для небольших потенциалов плотности тока — на различных участках анода (i_1) и среднюю по аноду (i) можно представить следующими равенствами:

$$i_1 = nFD \text{grad } C_1, \quad (1)$$

$$i = nFD \text{grad } C = nFD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \simeq nFD \frac{C_r - C_0}{\delta}, \quad (2)$$

где D — эффективный коэффициент диффузии, δ — эффективная средняя толщина диффузионного слоя у анода, а δ_1 — у элемента поверхности. Очевидно, на большинстве элементов поверхности можно найти экстремальные точки, где $\left(\frac{\partial C_1}{\partial y} \right) = \left(\frac{\partial C_1}{\partial z} \right) = 0$ * (рис. 1). Поэтому с известным приближением можно записать:

$$i_{1\text{экстр}} \simeq nFD \frac{C_1 - C_0}{\delta_{1\text{экстр}}} = nFD \frac{C_1 - C_0}{\delta + H}, \quad (3)$$

где H — величина отклонения от плоскости анода, определяющая масштабы травления, C_r и C_1 — соответственно концентрации: средняя по аноду и у элементов поверхности. При достаточно длительном растворении плотности токов на различных участках выравниваются. Приравняв (2) и (3), получим:

$$H = \delta (C_1 - C_0) (C_r - C_0)^{-1}. \quad (4)$$

Величина C_1 зависит, как указывалось, от отклонения потенциала участка от среднего потенциала анода в связи с индивидуальными кристаллическими особенностями участков (ϵ_a) и от влияния размеров кристаллов на повышение растворимости (ϵ_r). Имеем:

$$\epsilon = \pm \epsilon_a + \epsilon_r, \quad (5)$$

где ϵ — суммарное отклонение потенциала участков от среднего статистического потенциала электрода. Для ϵ имеем:

$$\epsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_1 C_1'}{\gamma_r C_r}, \quad (6)$$

где C_r , C_1 и γ_r , γ_1 — соответственно ионные концентрации и коэффициенты активности продуктов реакции. Для большинства случаев электрохимической полировки продукты реакции слабо диссоциированы. С учетом первой степени диссоциации получим:

$$\epsilon = \frac{RT}{2nF} \ln \frac{C_1}{C_r}. \quad (7)$$

Для ϵ_r можно записать:

$$\epsilon_r = 2\sigma M (nF\rho r)^{-1}, \quad (8)$$

* Имеется в виду, что на поверхности отсутствуют следы механической обработки (удален деформированный слой).

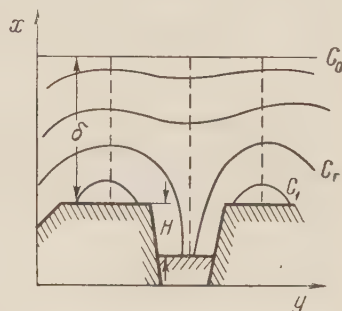


Рис. 1. Схема распределения концентрации продуктов реакции у поверхности травящегося анода (деформированный слой удален)

где σ — поверхностное натяжение на границе металл — раствор, r — эффективный радиус кристаллического включения.

Сочетая (5), (7) и (8), получим для малых ε :

$$C_1 \approx C_r [1 \pm 2nF\varepsilon_a (RT)^{-1} + 4\sigma M (RT\rho r)^{-1}]. \quad (9)$$

После подстановки (9) в (4) будем иметь:

$$H = \delta C_r (C_r - C_0)^{-1} [4\sigma M (RT\rho r)^{-1} \pm 2nF\varepsilon_a (RT)^{-1}]. \quad (10)$$

Неограниченному возрастанию H при соответствующем уменьшении препятствуют размеры кристаллов. Поэтому можно говорить о максимальных размерах кристаллов, травление которых не тормозится подавляющими факторами. Обозначив эффективный радиус такого кристалла через r_0 и подставив r_0 вместо H в (10), получим:

$$r_0 = \frac{\delta C_r}{RT (C_r - C_0)} \left[\sqrt{(nF\varepsilon_a)^2 + \frac{4\sigma M RT (C_r - C_0)}{\rho \delta C_r}} \pm nF\varepsilon_a \right]. \quad (11)$$

При низких плотностях тока, если ε_a достаточно велико, первым членом в (10) можно пренебречь. Тогда

$$r_0 = H = \pm 2nF\delta C_r \varepsilon_a (RT)^{-1} (C_r - C_0)^{-1}. \quad (12)$$

Так как δ имеет порядок 10^{-2} см (для случая естественной конвекции (^{5,6})) а различие в динамических потенциалах граней одного и того же кристалла достигает десятых долей вольта (⁷) (например, для меди), согласно (12) получим $r_0 \approx 10^{-1}$ см. В действительности r_0 значительно меньше, так как обрабатываемая поверхность, как правило, текстурирована предварительно механической обработкой и поэтому оказывается выполненной в основном одними и теми же гранями кристаллов (⁸). Здесь ε_a имеет порядок милливольт, а r_0 соответственно $10^{-2} \div 10^{-3}$ см, что подтверждается опытом.

При приближении к предельному току на отдельных наиболее электроположительных участках поверхности концентрация продуктов реакции достигает насыщения. Дальнейшее возрастание электрохимического потенциала этих граней становится невозможным. В этих условиях ε_a снижается, а в области площадки предельного тока и вовсе обращается в нуль. При этом

$$r_0 \approx 2 [\delta \sigma M C_r (C_r - C_0)^{-1} (\rho RT)^{-1}]^{1/2}. \quad (13)$$

Как видно из (13), здесь травление осуществляется за счет повышенной растворимости мелких кристаллов.

Рассмотренные представления одинаково приемлемы и для случая покрытия поверхности тонким пассивирующим слоем, так как такой слой практически полностью воспроизводит микрорельеф поверхности металла, а на границе твердая пленка — электролит устанавливаются такие же концентративные соотношения, как и при соприкосновении раствора с чистой поверхностью металла.

Для случая растворения меди в H_3PO_4 имеем $\delta = 10^{-2}$ см (⁵), $\sigma = 2 \cdot 10^3$ дин/см (⁹), $M = 64$ г/мол, $\rho = 8$ г/см³, $C_r/(C_r - C_1) = 1$ (случай, когда $C_0 = 0$). Для r_0 получим порядок 10^{-4} см. Увеличение температуры и уменьшение толщины диффузионного слоя благоприятствуют дальнейшему подавлению травления. Линейные размеры фигур травления в рассматриваемом случае настолько малы, что обнаружение их обычными микроскопическими методами почти невозможно. Однако, как это указывалось выше, эта субмикроструктура может быть обнаружена другими методами. Например электронномикроскопическими исследованиями электрохимически полированной поверхности алюминия ($18000\times$) показано, что поверхность имеет ячеистое строение (¹⁰), причем размеры ячеек не превышают десятых долей микрона.

Что касается верхнего предела сглаживания при электрохимической полировке, то он определяется соотношением размеров неровностей и толщины диффузионного слоя для случаев слабой пассивности или полного ее отсутствия, а для случаев образования толстых пассивных слоев (порядка нескольких микрон и выше*) соотношением размеров неровностей и толщины этого слоя. Если размеры неровностей настолько велики, что внешняя граница диффузионного или толстого пассивного слоя будет повторять рельеф поверхности, сглаживание протекать не будет. Наиболее вероятно, что это будет осуществляться при H одного порядка с δ . Так как размеры δ при естественной конвекции имеют порядок 10^{-3} — 10^{-2} см, то для верхнего предела будем иметь такой же порядок.

Из изложенного вытекает, что электрохимическую полировку можно рассматривать как процесс, препятствующий структурному травлению и сглаживающий неровности микрорельефа лишь в определенных масштабах — от 10^{-3} до 10^{-5} см.

Поступило
15 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. С. Воздвиженский, ДАН, **58**, 1587 (1948); Г. С. Воздвиженский, Г. Н. Дезидерьев, В. А. Дмитриев, ЖФХ, **25**, 547 (1951). ² Г. С. Воздвиженский, Г. Н. Дезидерьев, В. А. Дмитриев, ДАН, **65**, 697 (1949). ³ Г. Тамман, Металловедение, М. — Л., 1955, стр. 118. ⁴ С. И. Кричмар, В. П. Галушко, ЖФХ, **30**, 577 (1956). ⁵ С. И. Кричмар, ДАН, **100**, 481 (1955). ⁶ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952, стр. 106. ⁷ Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская, ЖФХ, **29**, 280 (1955). ⁸ Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, В. А. Дмитриев, Тр. совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 151. ⁹ С. И. Кричмар, ДАН, **101**, 237 (1955); Справочник металлурга по цветным металлам, **1**, 1940. ¹⁰ П. В. Щиголев, ЖФХ, **29**, 682 (1955). ¹¹ А. Т. Ваграмян, А. П. Попков, ДАН, **102**, 297 (1955).

* Например, при электрополировке серебра в цианистых ваннах (¹¹).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. ОСИПОВ и И. К. ШЕЛОМОВ

К ВОПРОСУ О ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 V 1958)

В работах Д. Бернала и Р. Фаулера ⁽¹⁾ и О. Я. Самойлова ⁽²⁾ показано, что в водных растворах различные ионы по-разному действуют на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды. Многозарядные и небольшие однозарядные ионы ослабляют, а большие усиливают это движение, т. е. малые ионы увеличивают ориентацию диполей в воде, а большие, наоборот, вызывают дезориентацию их. Это явление принято называть «ориентационной гидратацией». Оно может быть истолковано исходя из электростатической теории жидкого состояния ^(3,4).

Нами было показано ⁽³⁾, что в любой точке объема полярной жидкости действует внутреннее поле E , которое может быть приближенно выражено следующим образом:

$$E = \frac{4}{3} \pi N \frac{d}{M} \mu, \quad (1)$$

где M — молекулярный вес исследуемой полярной жидкости, d — плотность, μ — дипольный момент, N — число Авогадро. Вследствие того, что молекулы воды ассоциированы за счет водородной связи, дипольный момент воды в жидком состоянии значительно отличается от такового в газах и при расчете по формулам Сыркина ⁽⁵⁾ или по предложенной одним из нас ⁽⁶⁾ приблизительно равен 3 дебаям. Подсчет показывает, что при комнатной температуре

$$E \approx 4,2 \cdot 10^5 \text{ CGSE.}$$

При замене одной молекулы воды ионом энергетическое состояние жидкости останется без изменения только в том случае, если сила, с которой будет действовать ион на окружающие молекулы, будет равна силе, с которой окружающие его молекулы, разумеется, без изменения степени их ориентации, будут действовать на ион, т. е. когда мы имеем равновесие сил. Иными словами, напряженность поля, создаваемого ионом, в центрах ближайших молекул должна равняться напряженности поля, создаваемого молекулами жидкости в центре иона, т. е. внутреннему полю:

$$E_{\text{и}}^* = E, \quad (2)$$

где $E_{\text{и}}$ — поле иона.

При $E_{\text{и}} > E$ мы будем наблюдать ослабление трансляционного движения ближайших к иону молекул воды, т. е. положительную гидратацию и, наоборот, при $E_{\text{и}} < E$ — увеличение подвижности молекул — отрицательную гидратацию.

Согласно законам электростатики

$$E_{\text{и}} = \frac{Ze}{(r_{\text{и}} + r_{\text{H}_2\text{O}})^2}, \quad (3)$$

где $r_{\text{и}}$ — радиус иона, $r_{\text{H}_2\text{O}}$ — эффективный радиус молекулы воды. Очевидно, разность $E_{\text{и}} - E = \Delta E$ определяет знак гидратации иона. Из условия $\Delta E = 0$ можно определить критический радиус иона, при котором положительная гидратация переходит в отрицательную:

$$\frac{Ze}{(r_{\text{и}}^{\text{кр}} + r_{\text{H}_2\text{O}})^2} - \frac{4}{3} \pi N \frac{d}{M} \mu = 0, \quad (4)$$

откуда

$$r_{\text{и}}^{\text{кр}} = \sqrt{\frac{Ze}{\frac{4}{3} \pi N \frac{d}{M} \mu}} - r_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (5)$$

Приписывая приближенно молекуле воды сферическую форму, найдем эффективный радиус ее по формуле

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{\frac{3M}{4\pi Nd}} = 1,93 \text{ \AA}.$$

Для одновалентных ионов критический радиус равен $1,45 \text{ \AA}$ ($r_{\text{и}}^{\text{кр}} = 3,38 - 1,95 = 1,45$), а для двухвалентных ионов $2,05 \text{ \AA}$.

По данным Д. Бернала и Р. Фаулера, к негидратирующимся следует отнести ионы, начиная с рубидия, у которого $r_{\text{и}} = 1,49 \text{ \AA}$, что находится в хорошем согласии с результатами наших вычислений. К аналогичному выводу приходит и Э. Х. Фрицман ⁽⁶⁾ на основании изучения спектров водных растворов. О. Я. Самойлов для $r_{\text{и}}^{\text{кр}}$ дает несколько более низкое значение, включая и калий в число отрицательно гидратирующихся ионов.

Произведем расчет дополнительной энергии ориентации, которую сообщает ион близлежащим молекулам воды. Ассоциированную жидкость можно рассматривать как систему молекул, расположенных в потенциальных минимумах с высотой барьера u . При наложении поля ΔE согласно Я.И. Френкелю ⁽⁷⁾ потенциальные барьеры окружающих ион молекул понизятся в направлении поля на Δu и повысятся против поля также на Δu . Очевидно, работа поля будет равна

$$A_{\text{и}} = 2n \cdot \Delta u, \quad (6)$$

где n — координационное число иона в растворе. С другой стороны, согласно литературным данным ⁽⁸⁾,

$$A = \frac{\Delta E \mu}{2}, \quad (7)$$

где μ — дипольный момент молекулы воды. Из уравнений (6) и (7) получаем

$$\Delta u = \frac{\Delta E \mu}{4n}. \quad (8)$$

Но Δu и есть добавочная энергия ориентации молекулы в поле иона. Как было показано О. Я. Самойловым ^(10, 11), координационное число n для разбавленных растворов можно принять равным четырем. Тогда

$$\Delta u = \frac{\mu \cdot \Delta E}{16}. \quad (9)$$

В табл. 1 приведены для некоторых ионов рассчитанные по формуле (9) величины Δu , которые сопоставлены с данными для Δu , полученными О. Я. Самойловым из значений подвижностей ионов (²). Из приведенных данных следует, что вычисленные нами значения Δu находятся в хорошем согласии с опытными данными, особенно если учесть, что в данных Самойлова вторая значащая цифра для Δu имеет только расчетный смысл.

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступило
13 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Бернал, Р. Фаулер, Усп. физ. наук, **14**, 586 (1934). ² О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 242. ³ О. А. Осипов, И. К. Шеломов, ЖФХ, **30**, в. 3, 608 (1956). ⁴ О. А. Осипов, И. К. Шеломов, ЖФХ, **31**, в. 8, 1756 (1957). ⁵ Я. К. Сыркин, ДАН, **35**, 45 (1942). ⁶ О. А. Осипов, ЖФХ, **31**, в. 7, 1542 (1957). ⁷ Э. Х. Фрицман, Природа воды. Тяжелая вода, Л., 1935, стр. 102. ⁸ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1954, стр. 196. ⁹ А. М. Евсеев, В. П. Лебедев, ЖФХ, **27**, в. 7, 1068 (1953). ¹⁰ О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 398. ¹¹ О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 627.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. СКОБЕЛКИН

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ
СИЛЬНОГО РАЗРЫВА

(Представлено академиком С. А. Векшинским 30 VI 1958)

В последнее время в гидромеханике находят применение различные вариационные принципы, которые при заданных граничных и начальных условиях эквивалентны уравнениям движения. Для наиболее общих адиабатических движений газа (без разрывов) вариационные принципы и их обоснование даны в работах (^{1,2}). Однако для движений, содержащих поверхности сильного разрыва, помимо вариационного принципа, эквивалентного уравнениям движения, должен существовать вариационный принцип, эквивалентный второму началу термодинамики и выражающий условие термодинамического равновесия поверхности сильного разрыва. Обычно термодинамическое равновесие физической системы определяется из вариационного уравнения $\delta\Phi = 0$ при постоянстве двух или нескольких параметров системы. Функция Φ , зависящая от характерных для данного явления (варьируемых) физических величин, является термодинамическим потенциалом Гиббса (³). Например, положение вектора спонтанной намагниченности ферромагнитного кристалла находится из условия $\delta\Phi = 0$, где $\Phi = \mathcal{E} - TS$ есть свободная энергия кристалла (⁴). При вариации положения вектора намагниченности удельный объем и температура сохраняются неизменными.

В гидромеханике проблема термодинамического равновесия должна возникать всякий раз, как только для описания движения газа формулируется тот или иной вариационный принцип. В самом деле, бесконечно малые отклонения от действительного движения при заданных граничных и начальных условиях должны удовлетворять не только вариационному уравнению, эквивалентному уравнению движения, но и вариационному уравнению

$$\Delta Q - T\delta S = 0, \quad (1)$$

эквивалентному второму началу термодинамики для действительного состояния газа, находящегося в термодинамическом равновесии. Допустимые вариации в (1) те же, что и вариации, определяющие действительное движение газа (символ Δ , в отличие от δ , означает, что ΔQ не является полным дифференциалом). Таким образом, уравнение (1) ограничивает класс допустимых вариаций.

В гидромеханике из уравнения (1) в общем случае не удастся получить термодинамических потенциалов Гиббса, так как при вариации все параметры газа меняются в результате движения. Поэтому, и в силу того, что ΔQ не является полным дифференциалом, вариации Δ и δ в уравнении (1) должны быть бесконечно-малыми. В известных до сих пор вариационных принципах, применимых для непрерывного движения, в частности, в принципе наименьшего потенциала тока (^{1,2}), уравнение (1) выполняется тождественно. Для движений с поверхностью сильного разрыва уравнение (1) тождественно не удовлетворяется и дает дополнительное условие, опреде-

ляющее термодинамическое равновесие газа, прошедшего через поверхность сильного разрыва.

Рассмотрим общий случай движения газа при наличии ударной волны или резко определенного фронта реакции, отделяющего исходный газ 0 от сгоревшего 1. Такой фронт реакции можно рассматривать как своеобразную поверхность сильного разрыва. Если обозначить газ, по которому распространяется поверхность сильного разрыва, индексом 0, а газ, находящийся по другую сторону поверхности, индексом 1, то законы сохранения массы, импульса и энергии напишутся в виде (5):

$$\rho_0 D = \rho_1 v_{n1}, \quad (2)$$

$$p_0 + \rho_0 D^2 = \rho_1 v_{n1}^2 + p_1, \quad (3)$$

$$E_0(p_0, \tau_0) + p_0 \tau_0 + \frac{1}{2} D^2 = E_1(p_1, \tau_1) + p_1 \tau_1 + \frac{1}{2} v_{n1}^2, \quad (4)$$

где p — давление, ρ — плотность, $\tau = 1/\rho$, D — скорость распространения поверхности сильного разрыва относительно газа 0, v_n — нормальная к поверхности составляющая скорости движения газа относительно поверхности. E — полная энергия, равная сумме внутренней энергии \mathcal{E} и «энергии образования» или энергия связи a . При экзотермической реакции разности $a_0 - a_1 = q$ есть теплота реакции (6), отнесенная к единице массы газа 0. Исключая из (2)–(3) скорости и подставляя в (4), получим уравнение Гюгоньо

$$E_0(p_0, \tau_0) - E_1(p_1, \tau_1) = -\frac{1}{2} (\tau_0 - \tau_1) (p_0 + p_1). \quad (5)$$

Допустим, что движение газа описывается некоторым вариационным уравнением при заданных граничных условиях и условиях (2)–(4) на поверхности сильного разрыва (обозначим ее через σ). В частности, если на поверхности, ограничивающей область течения ω , задано распределение обобщенных функций тока (2,7) ψ , ϑ , и на σ , разделяющей область ω на две области ω_1 (изэнтропическое течение) и ω_2 (неизэнтропическое течение), выполняются законы сохранения (2)–(4), то действительное дозвуковое установившееся течение идеального газа удовлетворяет вариационному уравнению

$$\Delta[\psi, \vartheta] = \delta I + \frac{1}{R} \int_{\omega_2} p dS d\omega - \int_{\sigma} [L]_{\sigma} \delta l d\vec{\sigma} = 0, \quad (6)$$

где $I = \int_{\omega} (p + \rho v^2) d\omega = \int_{\omega} L d\omega$ есть потенциал тока (2) в разрывной задаче, $d\vec{\sigma} = n d\sigma$ — векторный элемент поверхности, l — дуга линии тока, $\psi = \text{const}$, $\vartheta = \text{const}$, R — газовая постоянная, S — энтропия. В уравнении (6) вариации подвергаются ψ , ϑ при условии, что в ω_1 и ω_2 выполняются уравнения Бернулли с неизменными константами. Символ $[L]_{\sigma}$ означает разность значений L по обе стороны поверхности σ : $[L]_{\sigma} = L_1 - L_0$. К уравнению (6) необходимо присоединить вариационное уравнение термодинамического равновесия (1), в котором ΔQ и δS определяются теми же отклонениями от действительного состояния, которые содержатся в (6).

В качестве примера рассмотрим дозвуковое течение идеального газа в трубе при наличии фронта пламени, распространяющегося с заранее известной скоростью $D = D(p_0, \tau_0)$ в изэнтропическом газе с заданной константой Пуассона. На рис. 1 изображены адиабаты Гюгоньо для ударной волны (OE), детонационной волны (AD) и слабой дефлаграции (BC).

Из уравнений (2)–(3) для слабой дефлаграции получаем прямую Михельсона (8), по которой идет термодинамический процесс в зоне реакции:

$p - p_0 = \frac{D^2}{\tau_0^2} (\tau_0 - \tau)$. При движении вдоль этой прямой до любой точки адиабаты BC выделяется одно и то же количество тепла q (теплота реакции). Каждое состояние внутри зоны горения удовлетворяет (2) — (4) с переменным q . Интегрируя уравнение $dQ = dE + p d\tau$ вдоль прямой Михельсона, получим $\int dQ = E_0(p_0, \tau_0) - E_1(p_1, \tau_1) + \frac{1}{2}(\tau_0 - \tau_1)(p_0 + p_1)$, откуда согласно (5) $\int dQ = q$. Следовательно, при любой вариации состояния газа 1 $\Delta Q = \Delta q = 0$ и уравнение (1) приводит к условию $\delta S_1(p_1, \tau_1) = 0$. Изменение энтропии S_1 при вариации состояний газа 1 (такое изменение допустимо связями) возможно только за счет изменения τ_0 (или p_0) перед фронтом пламени. Следовательно, для тех вариаций, которые допускаются граничными условиями, условиями (2) — (4) на σ и другими связями, необходимыми в соответствующем вариационном принципе для движения газа, из $\delta S_1 = 0$ получается дифференциальное уравнение $\frac{dS_1(p_1, \tau_1)}{d\tau_0} = 0$, которое вместе с (2) — (4) дает систему четырех алгебраических уравнений, однозначно определяющих параметры $\tau_0, \tau_1, p_1, v_{n1}$ газа 0 и 1 на поверхности фронта пламени. Следовательно, все параметры газа 0 и 1 вдоль фронта пламени постоянны и движение газа за фронтом пламени изэнтропическое (безвихревое).

В некоторых работах, в частности (⁹⁻¹²), установившееся дозвуковое движение газа при наличии фронта пламени гидродинамически заменялось движением двух несжимаемых жидкостей, плотности которых на фронте пламени изменялись скачком. При этом получалась сильная завихренность потока за фронтом пламени. Из доказанного выше следует, что модель движения двух несжимаемых жидкостей не удовлетворяет уравнению термодинамического равновесия фронта пламени (1).

Если газ движется при наличии ударной волны, то для определения ΔQ элементарной частицы за ударной волной необходимо исследовать неравновесные условия в переходном слое порядка длины свободного пробега молекул газа, в котором происходит диссипация энергии. То же самое относится и к детонационной волне. Определение ΔQ в этих случаях возможно лишь на основе статистической теории флуктуаций в переходном слое.

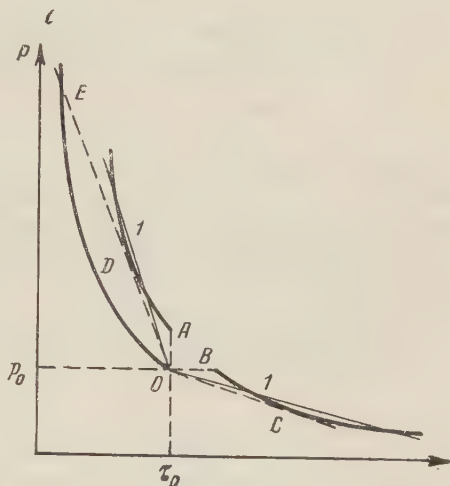


Рис. 1

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Скобелкин, ДАН, **108**, № 5 (1956). ² В. И. Скобелкин, ЖЭТФ, **8** (1956). ³ А. Зоммерфельд, Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, **55**. ⁴ С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, М., 1953. ⁵ Г. Куант, К. Фридрихс, Сверхзвуковое течение и ударные волны, ИЛ, 1950, стр. 199—207. ⁶ Л. Д. Ландау, Е. М. Lifшиц, Механика сплошных сред, М., 1954, гл. 576—605. ⁷ M. Z. v. Krzywoblocki, J. Aeronaut. Sci., **25**, № 1 (1958). ⁸ Я. Б. Зельдович, Теория ударных волн и введение в газодинамику, М.—Л., 1946. ⁹ A. C. Scully, Mass. Inst. Techn. Meteor. Rep., № 19 (1948). ¹⁰ H. S. Tsien, Appl. Mech., **18**, № 2 (1951). ¹¹ G. C. Williams, H. C. Hattel, A. C. Scully, 3 Sympos. on Combust. and Flame and Explos. Phenom., Baltimore, 1949, p. 21. ¹² J. Fabri, R. Siestrunk, C. Fouré, Rech. Aeronaut., № 25 (1952).

Д. П. ТИМОФЕЕВ и А. А. ВОСКРЕСЕНСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВНУТРЕННЕЙ ДИФфуЗИИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИАСКОПИИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 26 IV 1958)

Перемещение адсорбируемого вещества в пористых сорбентах при адсорбции из потока газа-носителя происходит путем диффузии в объеме пор и по их поверхности. Роль каждой составляющей может быть большей или меньшей в зависимости от характера пористости сорбента, природы поверхности, природы адсорбируемого вещества, температуры и ряда других условий. Оба вида переноса, т. е. диффузия в газовой фазе и миграция по поверхности

протекают одновременно и в одном направлении, в связи с чем оценка роли каждого вида переноса представляет большие трудности. В данной работе сделана попытка разделения потоков в газовой и адсорбционной фазе.

Идея, положенная в основу методики исследования, иллюстрируется рис. 1, на котором схематически изображена пора сорбента. До начала адсорбции пора заполнена воздухом, азотом или каким-либо другим очень мало сорбирующимся (будем считать несорбирующимся) газом, давление которого всюду одинаково и равно P_1 . Создадим на одном конце поры концентрацию адсорбируемого вещества C_0 , а на другом конце пусть $C = 0$. Вследствие разности концентраций возникнет диффузионный поток слева направо, причем часть вещества перемещается в газовой фазе и часть по поверхности поры (рис. 1 а). Повысим теперь давление несорбирующегося газа до P_2 . Перепад давлений $\Delta P = P_2 - P_1$ вызовет встречный поток несорбирующегося газа (рис. 1 б),

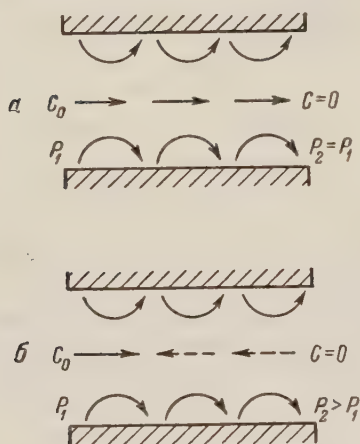


Рис. 1. Схема перемещения адсорбируемого вещества в газовой фазе и по поверхности поры. а — в отсутствие встречного потока несорбирующегося газа, б — при наличии встречного потока несорбирующегося газа

условия переноса вещества в газовой фазе резко изменятся. В то же время в адсорбционной фазе, если $\Delta P \ll P_1$, условия переноса остаются практически неизменными.

Если адсорбируемое вещество перемещается преимущественно по поверхности пор, то при наличии встречного потока несорбирующегося газа скорость передвижения фронта адсорбции внутри зерна не должна особенно замедляться. Если же перенос вещества происходит главным образом в газовой фазе, то надо ожидать существенного влияния потока несорбирующегося газа. Воздействие встречного потока очевидно будет иметь место только в тех порах, радиусы которых больше средней длины свободного пути молекул. В мелких порах, радиусы которых меньше средней длины свободного пути, встречные потоки пройдут независимо друг от друга. В наших опытах, про-

водившихся при атмосферном давлении, средняя длина свободного пути составляла приблизительно 10^{-5} см и торможение переноса в газовой фазе происходило только в порах, радиусы которых больше 10^{-5} см.

В качестве объекта исследования применялся гранулированный древесный уголь парагазовой активации, полученный при обгаре 32%. Кажущийся удельный вес составлял $0,898 \text{ г/см}^3$, объемы микро-, переходных и макропор — соответственно 0,27; 0,11 и $0,21 \text{ см}^3/\text{г}$. Константы уравнения изотермы адсорбции Дубинина и Радushкевич: $W_0 = 0,26 \text{ см}^3/\text{г}$, $B = 0,42 \cdot 10^{-6}$. На рис. 2 приведена изотерма адсорбции паров бромистого этила, взятого в качестве адсорбируемого вещества.

Зерно угля в форме цилиндра диаметром 5 мм и длиной от 6 до 10 мм помещалось в сорбционную ячейку из плексигласа, как показано на рис. 3. Герметизация крепления зерна достигалась притиранием его боковой поверхности к стенке трубки. Зерно обдувалось торца потоком паровоздушной смеси, состоявшей из азота, содержащего пары бромистого этила, и через

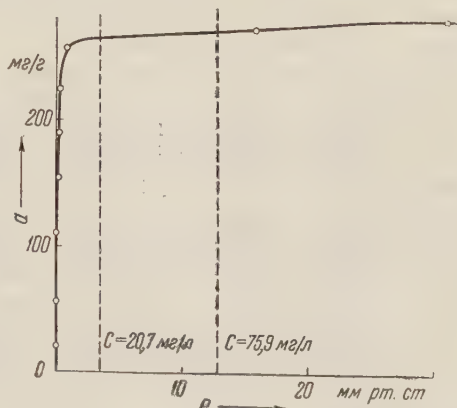


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров бромистого этила на активном угле. $t = 20^\circ$

пределенные промежутки времени облучалось рентгеновскими лучами. На рентгеновской пленке фиксировалось положение фронта адсорбции внутри зерна. Для исключения влияния неоднородности структуры и свойств поверхности различных зерен угля серия опытов проводилась с одним и тем же зерном, которое после отработки регенерировалось непосредственно в трубке высоковакуумной откачкой при комнатной температуре в течение 72 час.

Полнота регенерации контролировалась рентгеновским просвечиванием. Опыты проводились при концентрациях паров бромистого этила 20,7 и $75,9 \text{ мг/л}$, скорости паровоздушной смеси 1,8 и $13,6 \text{ л/мин} \cdot \text{см}^2$ и температуре $20 \pm 0,5^\circ$. Источником рентгеновских лучей служила рентгеновская трубка с медным антикатодом. Напряжение на аноде 30 кв, сила тока 10 ма, расстояние до объекта 30 см. Скорость продувания азота через зерно составляла $28 \text{ см}^3/\text{мин}$, что соответствовало перепаду давлений на торцах зерна около 20 мм рт. ст. Азот подавался из баллона и предварительно пропусклся через колонку с ватой, силикагелем и активным углем.

Результаты одной из серий опытов представлены на рис. 4. В первых двух горизонтальных

показано положение фронта адсорбции (зачерненная полоса) зерне при отсутствии потока несорбирующегося газа в 3-м и 4-м рядах — при наличии встречного потока несорбирующегося газа. В 5-м ряду приведены результаты опытов подсорбции, в которых зерно сначала обрабатывалось в потоке паровоздушной смеси при скорости $3 \text{ л/мин} \cdot \text{см}^2$ и концентрации паров бромистого этила $20,7 \text{ мг/л}$, затем почти бромистого этила прекращалась, т. е. торец обдувался только чистым азотом, и начиналась продувка зерна азотом в количестве $28 \text{ см}^3/\text{мин}$ со стороны другого торца. Время экспозиции зерна в потоке паровоздушной смеси и другие условия опытов указаны на рисунке.

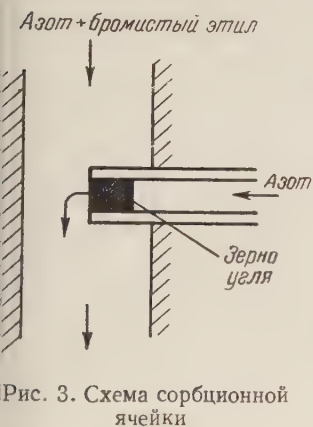


Рис. 3. Схема сорбционной ячейки

Из полученных данных следует, что глубина отработки зерна при наличии встречного потока несорбирующегося газа значительно меньше, чем при его отсутствии. Этот результат не может быть объяснен разбавлением концентрации паровоздушной смеси у торца зерна за счет выходящего из зерна азота, так как увеличение скорости паровоздушной смеси более, чем в 7 раз не привело к сколько-нибудь заметному изменению скорости продвижения фронта адсорбции (ср. фотографии в 3-м и 4-м рядах). Не может это быть результатом вторичного явления, т. е. того, что вещество переносится по поверхности, затем переходит в газовую фазу и выносится потоком азота обратно. Такое предположение не соответствует результатам опытов по десорбции. За 30 мин. десорбции даже в самом начальном участке зерна не наблюдается полной десорбции бромистого этила. Следует также отметить, что поры с радиусами $r \geq 10^{-5}$ см имеют поверхность, выражающуюся десятками квадратных метров на грамм, в то время как поверхность остальных, более мелких пор исчисляется сотнями квадратных метров на грамм и в них встречный поток не оказывает влияния на перенос вещества в газовой фазе, однако по их поверхности должен происходить перенос вещества в значительно большем количестве, чем по поверхности пор с $r > 10^{-5}$ см.

Глубина отработки зерна при наличии встречного потока через 20—30 мин. после начала опыта остается почти постоянной (равной $\sim 0,7$ мм), т. е. продвижение фронта адсорбции, вначале довольно быстрое, резко замедляется. Это обстоятельство указывает на то, что адсорбируемое вещество перемещается в основном в газовой фазе. Из соотношения Эйнштейна — Смолуховского $x^2 = 2Dt$, где x — путь, пройденный частицей за время t , D — коэффициент диффузии, следует, что фронт адсорбции (если вещество перемещается в газовой фазе) будет остановлен, когда линейная скорость встречного потока $w \geq 2D/x$. Для указанных выше условий линейная скорость газа в зерне составляла 2,3 см/сек или с учетом пористости 3,7 см/сек. Принимая приблизительно $D = 0,1$ см²/сек, находим $x = 0,54$ мм, что довольно близко к экспериментальной величине (0,7 мм). С течением времени фронт адсорбции несколько перемещается в направлении диффузионного потока, что является вполне естественным, так как перемещение вещества по поверхности, а также в порах, радиусы которых меньше средней длины свободного пробега, не тормозится потоком несорбирующегося газа.

При увеличении концентрации паровоздушной смеси от 20,7 до 75,9 мг/л наблюдается существенное возрастание скорости продвижения фронта адсорбции внутри зерна. Так как величина адсорбции при этом увеличилась от 265 до 270 мг/г, т. е. только на 2% и, следовательно, градиенты величин адсорбции в зерне изменились мало, то этот факт можно объяснить лишь допустив, что основным видом переноса является диффузия в газовой фазе.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что для рассмотренной системы перенос вещества в газовой фазе имеет основное значение, и роль крупных пор как транспортных путей весьма существенна для скорости внутренней диффузии.

Авторы выражают признательность акад. М. М. Дубинину за ценные замечания при обсуждении результатов работы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
12 IV 1958

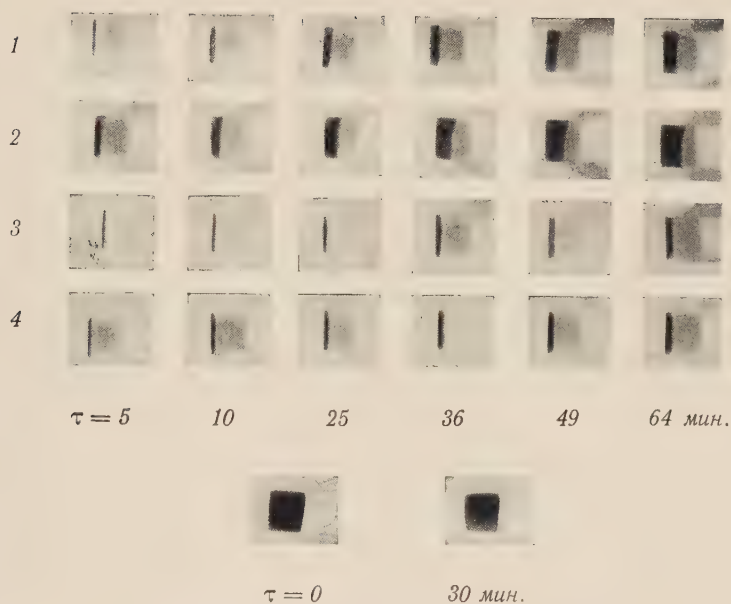


Рис. 4. Положение фронта адсорбции в зерне угля. 1, 2 — при отсутствии встречного потока несорбирующегося газа: 1 — $C_0 = 20,7$ мг/л, 2 — $C_0 = 75,9$ мг/л, 3, 4 — при наличии встречного потока несорбирующегося газа. Скорость паровоздушной смеси: 3 — $1,8$ л/мин \cdot см², 4 — $13,6$ л/мин \cdot см², 5 — десорбция. Скорость потока азота у торца зерна $1,8$ л/мин \cdot см² через зерно 28 см²/мин

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. ЯГОВДСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА НА ПЛЕНКАХ
ПАЛЛАДИЯ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 14 V 1958)

Для изучения каталитических и адсорбционных явлений часто используются сублимированные в вакууме пленки металлов, которые отличаются высокой чистотой поверхности. Было показано ⁽¹⁾, что пленки палладия, полученные возгонкой в высоком вакууме, обладают каталитической активностью по отношению к реакции перераспределения водорода в циклогексадиене-1,3. При исследовании кинетики этой реакции возникла необходимость изучить адсорбцию одного из ее продуктов — бензола на пленках палладия.

Для измерения адсорбции использован метод натекания, который был подробно разработан Н. Н. Кавтарадзе ⁽²⁾. Пленки палладия готовились возгонкой металла с накаливаемой проволоки на стенки адсорбционного сосуда при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. после тщательного освобождения нагретых стенок сосуда и проволоки от сорбированных газов. Толщина пленки определялась по убыли в весе палладиевой проволоки; при расчете принималось, что плотность пленки равна плотности массивного палладия. Видимая поверхность пленки палладия составляла 100 см². Пары бензола поступали в адсорбционный сосуд из колбы объемом 10 л, давление в которой было равно 3 мм рт. ст., через капилляр длиной 5 см и диаметром 0,1 мм. Криптон, по адсорбции которого определялась поверхность пленок палладия, подавался через тот же капилляр из другого баллона объемом 10 л. Давление в адсорбционном сосуде измерялось через 2—3 минуты с помощью манометра Пирани, который термостатировался при температуре 20° и был заранее градуирован по криптону и парам бензола с помощью манометра Мак-Леода. В тех случаях, когда температура адсорбционного сосуда отличалась от температуры манометра Пирани, при обработке результатов вносились поправки на тепловую эффузию по методу Н. Н. Кавтарадзе ⁽⁴⁾. Специальными опытами было показано, что при использованных скоростях натекания адсорбционное равновесие устанавливается чрезвычайно быстро. Таким образом, кинетика адсорбции не осложняла получения изотерм. Адсорбированное количество вычислялось по разности скоростей натекания, измеренных до и после нанесения пленки палладия на стенки адсорбционного сосуда.

Адсорбция паров бензола на стеклянных частях прибора оказалась значительной и была определена независимым способом по предложению Н. Н. Кавтарадзе. Около капилляра была припаяна ампула, которая охлаждалась жидким азотом. Вес бензола, сконденсировавшегося в ампуле после нескольких часов натекания паров через капилляр, хорошо совпал с вычисленным по формуле Кнудсена:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\beta}{V \sqrt{2\pi MRT}} \frac{1}{l} (p_1 - p_2), \quad \beta = 16 \frac{a^3}{3},$$

где M — молекулярный вес, a — радиус капилляра, l — длина капилляра, p_1 — давление паров бензола в десятилитровой колбе, p_2 — давление в адсорбционном сосуде. Сравнивая количество бензола, поступившего в адсорб-

ционный сосуд, с количеством бензола в паровой фазе, легко вычислить его адсорбцию на стекле при разных давлениях.

Изотермы адсорбции паров бензола были получены при температурах 20 и 79°, так как именно в этом интервале температур изучалась кинетика

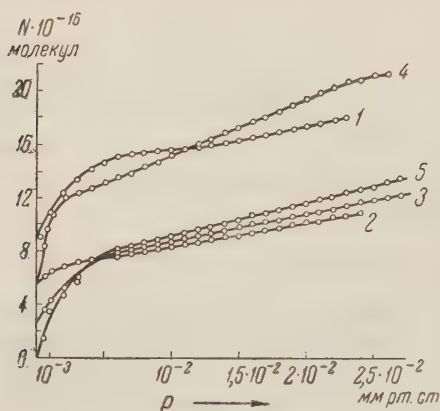


Рис. 1. Изотермы суммарной адсорбции паров бензола на пленках палладия при 20° (1, 2, 3, 4) и при 79° (5)

реакции диспропорционирования водорода в циклогексадиене. На рис. 1 приведены изотермы адсорбции паров бензола на четырех пленках палладия при температуре 20° (кривые 1—4) и изотерма адсорбции паров бензола при температуре 79° (кривая 5). Повторные натекания в каждом из опытов показали, что часть адсорбированного бензола легко удаляется с поверхности, но большая часть остается на пленке палладия даже после многочасовой откачки до $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. при температуре опыта. Десорбция происходит только при повышении температуры пленки до 250°. При понижении температуры до 20° вновь адсорбируется не все ранее адсорбированное количество бензола. Это обуслов-

лено, вероятно, сокращением общей поверхности пленки палладия при нагревании, что подтверждается результатами определения поверхности по криптону (см. ниже). Для всех изученных пленок палладия доля бензола прочно адсорбированного на поверхности при 20°, составляет приблизительно 75—80% от общего количества адсорбированного вещества в области давлений $1 \cdot 10^{-2}$ — $2,6 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Оказалось (рис. 2), что при давлениях ниже $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. количество прочно адсорбированного вещества зависит от давления. При более высоких давлениях эта зависимость выражена слабее. Для пленок №№ 1—4 при 20° кривые зависимости адсорбции от давления имеют ступенчатый характер. По-видимому, можно предположить, что поверхность, на которой происходит прочная адсорбция бензола, не является однородной, а состоит из участков двух или трех сортов. Пленка 2 подвергалась предварительному спеканию при 100°, а пленка 3 — при 300°. Сравнение соответствующих кривых показывает, что характер неоднородности поверхности мало зависит от термической обработки. Пленки №№ 1 и 4 приготовлены в одинаковых условиях, однако число участков с различным адсорбционным потенциалом у них не одинаково. Эйшенс, Фрэнсис и Плискин (4) при изучении влияния заполнения поверхности палладия на инфракрасные спектры хемосорбированной окиси углерода пришли к выводу о существовании нескольких типов участков поверхности с различным адсорбционным потенциалом, причем для каждого участка наблюдается относительная однородность поверхности. Это согласуется с нашими данными, несмотря на то, что способы приготовления палладиевых адсорбентов резко отличались.

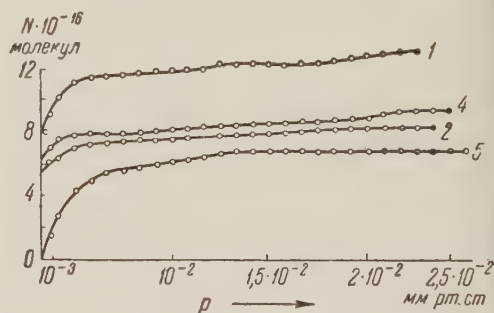


Рис. 2. Прочная адсорбция бензола на пленках палладия при 20° (1, 2, 4) и при 79° (5)

В координатах уравнения БЭТ для всех пленок, за исключением пленки 1, получаются ломаные линии, состоящие из двух прямолинейных участков. По наклону начальной прямой было определено количество прочно адсорби-

ованных молекул бензола N' , по наклону второй прямой — общее количество адсорбированных молекул бензола N'' . Результаты вычислений приведены в табл. 1. В координатах уравнения Ленгмюра $\frac{p}{N} = p$, где N —

Таблица 1

Количество молекул бензола, адсорбируемых на палладиевых пленках при 20 и 79°

№№	T, °C	Предварительная обработка	Вес пленки, г	БЭТ $N' \cdot 10^{-16}$	$N'' \cdot 10^{-16}$
1	20	Без спекания	0,0054		17,3
2	20	Спекание при 100°	0,0042	8,8	13,9
3	20	» » 300°	0,0059	11,05	19,25
4	20	Без спекания	0,0077	15,4	29,3
5	79	» »	0,0025		11,5

число адсорбированных молекул при давлении p , изотермы суммарной адсорбции также состоят из двух прямолинейных участков, по наклону которых получаются те же значения N' и N'' , что и по уравнению БЭТ. Из данных табл. 1 видно, что поверхность, доступная прочной адсорбции бензола, незначительно сокращается в результате спекания пленок палладия при 300 и при 100°. Изотерма суммарной адсорбции паров бензола при 79° подчиняется уравнениям БЭТ и Ленгмюра и не имеет излома в координатах указанных уравнений, как и для пленки № 1.

Для определения поверхности сублимированных пленок палладия и ее зависимости от спекания была изучена адсорбция криптона при -195° . При расчете поверхности по уравнению БЭТ в качестве p_s было использовано значение давления насыщенных паров для твердого криптона ⁽⁵⁾. Оказалось, что неоднородность поверхности палладия проявляется и в этом случае, так как в координатах $\frac{p}{N(p_s - p)}$ и $\frac{p}{p_s}$ получаются две прямые с разным наклоном. В табл. 2 приведены величины поверхности пленки

Таблица 2

Величины общих поверхностей пленок Pd в см²

По криптону					По бензолу			
$\sigma_{Kr}, \text{\AA}^2$	до спекания		после спекания при 300°		№№	предварительная обработка	$S_{\text{акт}}$	$S_{\text{полн}}$
	$S_{\text{акт}}$	$S_{\text{полн}}$	$S_{\text{акт}}$	$S_{\text{полн}}$				
14,7	447	909	320	718	1	Без спекания		700
22 ⁽⁵⁾	667	1340	480	1075	2	Спекание 300°	346	547
					3	Спекание 100°	446	761
					4	Без спекания	622	1160

до и после спекания при 300°; для сравнения приведены величины поверхностей четырех пленок из табл. 1, рассчитанные по адсорбции бензола в предположении, что площадка, занимаемая одной молекулой бензола при плоской ориентации, равна 40,3 Å² ⁽⁶⁾. Приведенные данные свидетельствуют о хорошем качественном согласии в величинах поверхности, определенных по криптону и по бензолу, независимо от выбора площадки Kr ⁽⁵⁾. Это особенно становится ясным, если учесть невоспроизводимость поверхности пленок, получаемых даже при тождественных условиях сублимации. Удельная поверхность пленок — порядка 15 м²/г; эта величина близка к удельным поверхностям металлических пленок, которые получил Бик ⁽⁷⁾. Геометриче-

ская поверхность адсорбционного сосуда равна 100 см². Из табл. 2 следует, что поверхность пленки палладия до термической обработки приблизительно в 13 раз превышает геометрическую, а после термической обработки — в 10 раз. Совпадение поверхностей по бензолу и криптону показывает, что пленки палладия являются широкопористыми адсорбентами.

Изотермы обратимой адсорбции паров бензола представлены на рис. 3. Для пленок №№ 1 и 4, не подвергавшихся термической обработке, форма изотерм резко отличается от изотерм для пленок №№ 2 и 3, которые были

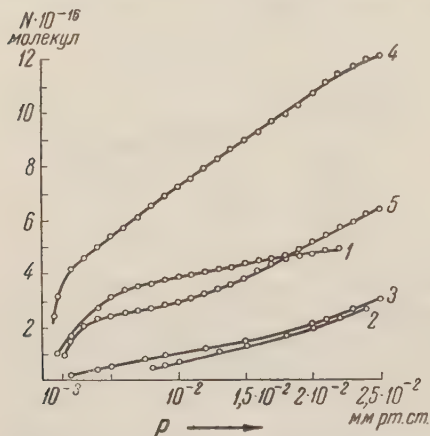


Рис. 3. Изотермы обратимой адсорбции бензола. 1—4 — при 20°. 1—4 — пленки палладия, не подвергавшиеся термической обработке, 2, 3 — пленки палладия после предварительной термической обработки; 5 — при 79°

термически обработаны. На том же рисунке приведена изотерма 5 обратимой адсорбции при 79°. Изотермы адсорбции, полученные на термически обработанных пленках, вогнуты и не могут быть описаны уравнением Ленгмюра или БЭТ. Изотермы, полученные на пленках №№ 1 и 4, имеют выпуклую форму, но также не подчиняются уравнениям БЭТ и Ленгмюра. Выпуклая форма изотерм для пленок №№ 1 и 4 свидетельствует, по-видимому, о преобладании взаимодействия адсорбата с поверхностью над межмолекулярным взаимодействием в монослое. Изотермы обратимой адсорбции бензола, полученные на термически тренированных пленках палладия (№№ 2 и 3), могут быть описаны уравнением А. В. Киселева (*):

$$\frac{\theta}{p(1-\theta)} = k_1 + k_1 k_n \theta,$$

которое учитывает взаимодействие молекул в адсорбционном слое. Здесь k_1 — константа, характеризующая взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью, k_n — константа, учитывающая взаимодействие молекул между собой. Изотерма, полученная на пленке № 3 в координатах

$\frac{\theta}{p(1-\theta)} - \theta$, дает прямую, по которой найдено: $k_1 = 6,1 \text{ мм}^{-1}$, $k_n = 7,5 \text{ мм}^{-1}$.

Для пленки № 2, спекавшейся при более низкой температуре, в тех же координатах получена ломаная с двумя прямолинейными участками. По первому из них $k_1 = 9,4 \text{ мм}^{-1}$, $k_n = 0,8 \text{ мм}^{-1}$, по второму — $k_1 = 4,9 \text{ мм}^{-1}$, $k_n = 7,5 \text{ мм}^{-1}$. Эти результаты показывают, что для указанных пленок межмолекулярное взаимодействие в монослое имеет существенное значение: для пленки № 3 $k_n > k_1$. В этом случае также наблюдается «ступенчатая» неоднородность по адсорбционному потенциалу. Действительно, k_1 для пленки № 2 уменьшается приблизительно вдвое при переходе от низких значений к более высоким, а роль межмолекулярного взаимодействия возрастает почти в 10 раз на участке с меньшим адсорбционным потенциалом.

Автор выражает глубокую благодарность Н. Н. Кавтарадзе за ценные советы и помощь при выполнении работы, а также своему руководителю В. М. Грязнову за обсуждение полученных результатов.

Поступило
5 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, ДАН, **116**, № 1, 81 (1957).
- ² Н. Н. Кавтарадзе, Кандидатская диссертация, Инст. физ. хим. АН СССР, 1956.
- ³ Н. Н. Кавтарадзе, ЖФХ, **28**, 6, 1081 (1954). ⁴ R. P. Eischen, S. A. Francis, W. A. Pliskin, J. Phys. Chem., **60**, № 2, 194 (1956). ⁵ R. A. W. Haul, Angew. Chem., **68**, № 7, 238 (1956). ⁶ И. А. Лыгина, Кандидатская диссертация, Инст. физ. хим. АН СССР, 1958. ⁷ О. Веек, A. W. Ritchie, Disc. Farad. Soc., **8**, 159 (1950). ⁸ А. В. Киселев, ДАН, **117**, № 6 (1957).

Член-корреспондент АН СССР А. Н. БЕЛОЗЕРСКИЙ и И. Б. НАУМОВА

О ПОЛИСАХАРИДНЫХ ФРАКЦИЯХ *ACTINOMYCES RIMOSUS* И *ACTINOMYCES AUREOFACIENS*

В самое последнее время в литературе появилось несколько сообщений относительно химического состава клеточных стенок некоторых актиномицетов. Из этих работ (^{1,2}) следует, что клеточная стенка этой группы организмов имеет мукополисахаридную природу. В ее составе наряду с аминокислотами были обнаружены в основном аminosахара. С другой стороны, у некоторых *Actinomyces* (²) и в *Nocardia* (¹⁻³) кроме аminosахаров были обнаружены также арабиноза, галактоза и незначительные количества маннозы, глюкозы и рамнозы.

В предыдущей работе (⁴) нами сообщалось о выделении и изучении качественного и количественного углеводного состава полисахаридов и *Act. globisporus streptomycini*. В настоящей работе мы продолжили исследования по изучению полисахаридов на двух других представителях актиномицетов, а именно—*Act. aureofaciens* и *Act. rimosus*, продуцентов хлортетрациклина и окситетрациклина.

Для исследования был взят 48-часовой мицелий *Act. rimosus*, штамм Т-118 и 120-часовой мицелий *Act. aureofaciens* штамм 11. Оба штамма были получены из Всесоюзного научно-исследовательского института антибиотиков. Культуры выращивались в колбах на качалках (180—200 об/мин) при температуре 26—28° на синтетической среде, описанной В. Н. Шапошниковым, З. М. Зайцевой и Н. В. Орловой (⁵), с небольшим изменением (вместо крахмала использовали глюкозу). Посевным материалом для *Act. aureofaciens* служил 2-суточный мицелий, выращенный на кукурузной среде с крахмалом; для *Act. rimosus* — 2-суточный мицелий, выращенный на той же синтетической среде. Посевной *Act. rimosus* засевался 2-суточным мицелием, выращенным на кукурузной среде с крахмалом. Необходимо отметить, что *Act. aureofaciens* развивался недостаточно хорошо на вышеуказанной синтетической среде. Выбор этой среды был вызван тем, что все известные синтетические среды с крахмалом для *Act. aureofaciens* были непригодны для наших целей, так как продукты гидролиза крахмала загрязняли бы полисахаридные фракции и, таким образом, искажали бы результаты. Обработка мицелия и выделение полисахаридных фракций проводились точно так, как это было описано нами ранее (⁴).

Полученные фракции тщательно очищались многократным перерастворением в слабой HCl с последующей нейтрализацией NaOH и осаждением в одном случае 2 объемами крепкого спирта (I фракция) и во втором — 8 объемами спирта (II фракция).

В очищенных препаратах азот определялся по микро-Кьельдалю, фосфор — по Фиске-Суббароу, сахара — по Хагедорн-Иенсену, гексозамин по Эльсон и Моргану в модификации Гладышева (⁶), нуклеиновые кислоты — спектрофотометрически (⁷). Непосредственно в мицелии *Act. aureofaciens* было найдено 10,85% редуцирующих веществ на сухой вес мицелия, а в *Act. rimosus* соответственно 7,20%.

Таблица 1

	Выход, %	Азот	Фосфор	Фосфор РНК	Сахар	Гексоз- амин	Зола
		в % на сух. и обеззол. вес					
<i>Act. aureofaciens</i>							
I фракция	16,0	1,96	0,57	0,14	54,4	19,3	2,3
II фракция	1,0	4,13	4,51	0,93	19,1	10,0	—
<i>Act. rimosus</i>							
I фракция	0,9	0,79	2,06	0,18	22,5	7,25	—
II фракция	~ 3,5	6,83	1,69	0,23	11,7	26,2	5,1

В табл. 1 представлена химическая характеристика полисахаридных фракций изученных актиномицетов. Из данных таблицы видно, что *Act. aureofaciens* содержит две полисахаридные фракции. I фракция, полученная осаждением 2 объемами крепкого спирта, содержит значительное количество редуцирующих веществ (54,4%) и небольшой процент фосфора. Весь азот, находящийся в этой фракции, принадлежит гексозамину. II фракция, осажденная 8 объемами спирта, содержит много меньше редуцирующих веществ (19,1%). Этот препарат характеризовался значительно большим содержанием сопутствующих веществ в виде белков. Наличие последних было констатировано путем бумажной хроматографии аминокислот, образовавшихся после гидролиза этого препарата.

В *Act. rimosus* также было обнаружено две фракции, в состав которых входят полисахариды. I фракция содержит 22,5% редуцирующих веществ, азот полностью принадлежит гексозамину. Нам не удалось точно учесть процентный выход II фракции *Act. rimosus*, так как при попытке отделить белок от полисахарида вместе с белками частично удалялись и углеводные компоненты. Как видно из данных табл. 1, эта фракция содержит большое количество азота, который относится не только к гексозамину, но в значительной степени к белковым веществам, как показало соответствующее хроматографическое исследование.

Во всех полученных препаратах был изучен качественный и количественный углеводный состав полисахаридов. Для этой цели мы использовали метод количественного хроматографирования на бумаге Баара в модификации Г. Н. Зайцевой и Т. П. Афанасьевой⁽⁸⁾. Для разделения сахаров применялась смесь растворителей пиридин — бензол — бутанол — вода (3 : 1 : 5 : 3). Для отделения маннозы от арабинозы употреблялась смесь фенол — бутанол — уксусная кислота — вода (20 : 20 : 8 : 40). Хроматографирование проводили на ленинградской бумаге завода № 2 выпуск 1957 г. при 3-кратном пропускании растворителя. На рис. 1 и 2 представлены хроматограммы, характеризующие качественный состав полисахаридных фракций.

Из сравнения хроматограмм вытекает, что полисахаридные фракции у двух изученных видов актиномицетов характеризуются одним и тем же качественным набором сахаров. Однако при количественном определении

Таблица 2

	Галактоза	Глюкоза	Манноза	α-сахар	Рамноза	Арабиноза
	% от общей редуцирующей способности					
<i>Act. aureofaciens</i>						
I фракция	49,9	36,7	16,98	мало	мало	следы
II фракция	10,4	мало	76,9	—	мало	следы
<i>Act. rimosus</i>						
I фракция	32,0	мало	27,5	30,3	мало	—

сахаров в различных полисахаридных фракциях были обнаружены существенные различия. Результаты этих количественных определений представлены в табл. 2.

Как следует из данных табл. 2, в полисахариде I фракции *Act. augeofaciens* обнаружено явное преобладание галактозы и глюкозы, в то время, как в полисахариде II фракции у того же организма наблюдается явное преоб-

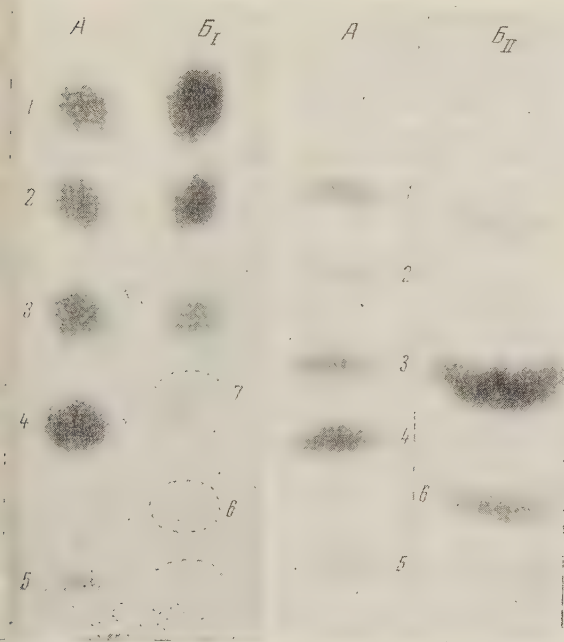


Рис. 1. Хроматограмма фракций полисахаридов *Act. augeofaciens*. А — свидетели, БI — I фракция, БII — II фракция. 1 — галактоза, 2 — глюкоза, 3 — манноза, 4 — ксилоза, 5 — рамноза, 6 — рибоза, 7 — x-сахар

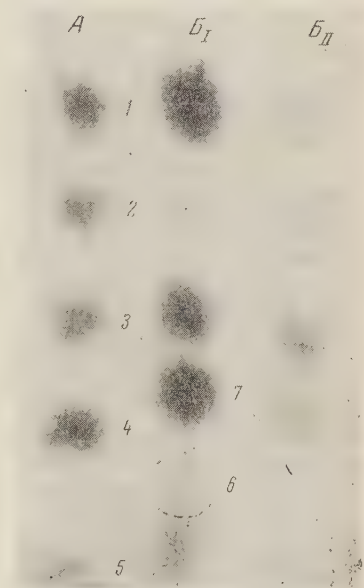


Рис. 2. Хроматограмма фракций полисахаридов *Act. rimosus*. А — свидетели, БI — I фракция, БII — II фракция. 1 — галактоза, 2 — глюкоза, 3 — манноза, 4 — ксилоза, 5 — рамноза, 6 — рибоза, 7 — x-сахар

ладание маннозы над другими сахарами. У *Act. rimosus* в I фракции содержится значительное количество галактозы и маннозы, а также неидентифицированного сахара. Что касается II фракции *Act. rimosus*, то нам не удалось произвести количественного определения отдельных сахаров в этом полисахариде вследствие большего содержания в нем белковых веществ. Однако исходя из качественной хроматограммы (рис. 2), все же можно сделать заключение, что эта полисахаридная фракция состоит преимущественно из маннозы и неидентифицированного сахара и в отличие от I фракции содержит очень небольшое количество галактозы.

В полисахаридных фракциях *Act. augeofaciens* и, в особенности, *Act. rimosus* мы обнаружили сахар неизвестной природы. Он не мог быть пентозой, так как не окрашивался в фиолетовый цвет с флороглюцином⁽⁹⁾ и с анилинфталатом давал коричневое пятно, а не розовое, характерное для пентоз. Качественная реакция на кетозы с мочевиной⁽¹⁰⁾ также не привела к положительным результатам. Положение этого сахара в смеси бутанол — уксусная кислота — вода (40 : 10 : 50)⁽¹¹⁾ наводило на мысль, что мы имеем дело с фукозой; в водонасыщенном феноле⁽¹²⁾ значение r_f его также было близко к фукозе. В системе же пиридин — бензол — бутанол — вода x-пятно ложится перед ксилозой, что не совпадает с положением фукозы, по

данным Уайта (¹³). В смеси этилацетат — уксусная кислота — вода (3 : 1 : 3) r_f x -сахара близко к r_f ксилозы, тогда как по данным Эванс и Мель (¹²) фукоза в этом растворителе расположена под ксилозой. Таким образом, нам не удалось точно установить природу этого сахара, — не исключено, что мы имели дело с какой-то метилированной гексозой.

Небезынтересно отметить, что в недавней работе Камминса и Гарриса (²) у других видов актиномицетов также было обнаружено пятно неидентифицированного сахара, которое по своему положению и окрашиваемости анилин-фталатом соответствовало неидентифицированному сахару, обнаруженному нами в *Act. aureofaciens* и *Act. rimosus*.

При сравнении качественного набора сахаров, входящих в состав *Act. aureofaciens*, *Act. rimosus* и *Act. globisporus streptomycini* (⁴), обращает на себя внимание отсутствие у последнего организма неидентифицированного сахара. Имеет ли это какое-либо отношение к продукции антибиотика, так как первые два организма образуют сходные по химическому строению (хлортетрациклин и окситетрациклин) антибиотики, а последний продуцирует стрептомицин, сказать пока трудно.

Далее следует отметить, что в предыдущей нашей работе (⁴) по изучению полисахаридных фракций *Act. globisporus* Str. в составе полисахаридов этого организма было обнаружено довольно значительное количество фосфора, половина которого легко гидролизовалась или отщеплялась фосфомоноэстеразой. В полисахаридных фракциях, изученных в настоящей работе, нами не было обнаружено таких значительных количеств фосфора, как в полисахаридных фракциях из *Act. globisporus* Str. (до 8,5%).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Romano, W. Nickerson, J. Bacteriol., **72**, 478 (1956); A. Romano, A. Sohler, J. Bacteriol., **72**, 865 (1956); A. Sohler, A. Romano, W. Nickerson, J. Bacteriol., **75**, 283 (1958). ² C. Cummins, H. Harris, J. Gen. Microbiol., **18**, 173 (1958); **15**, 9 (1956). ³ C. Bishop, F. Blank, Canad. J. Microbiol., **4**, 35 (1958). ⁴ А. Н. Белозерский, И. Б. Наумова, ДАН, **115**, 957 (1957). ⁵ В. Н. Шапошников, З. М. Зайцева, Н. В. Орлова, ДАН, **121**, № 2 (1958). ⁶ Б. Н. Гладышев, Биохимия, **21**, 227 (1956). ⁷ А. С. Спирин, Биохимия, **23**, № 5 (1958). ⁸ Г. Н. Зайцева, Т. П. Афанасьева, Биохимия, **22**, 1035 (1957). ⁹ E. Bogenfreund, Z. Dische, Arch. Biochem. and Biophys., **67**, 239 (1957). ¹⁰ А. Н. Бояркин, Физиол. раст., **2**, 298 (1955). ¹¹ S. Partridge, Biochem. J., **42**, 241 (1948). ¹² E. Evans, J. Mehl, Science, **114**, № 2949, 10 (1951). ¹³ A. White, W. Hess, Arch. Biochem. and Biophys., **64**, 57 (1956).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. М. ГИНДИН, П. И. БОБИКОВ, Э. Ф. КОУБА, И. Ф. КОПП, А. М. РОЗЕН,
Н. А. ТЕР-ОГАНЕСОВ и Н. И. ЗАГАРСКАЯ

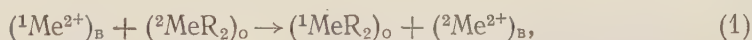
РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ОБМЕННОЙ ЭКСТРАКЦИИ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 4 V 1958)

Весьма эффективным методом разделения металлов является экстракция, связанная с обменными реакциями между металлами, находящимися в разных фазах: в органической — в виде солей жирных кислот и в водной — в виде солей минеральных кислот⁽¹⁾. Для проведения обменной экстракции применяются насыщенные органические кислоты алифатического ряда с числом углеродных атомов пять и выше; они несут при этом двойную функцию: участвуют в образовании соответствующих солей металлов (мыл) и являются растворителем для образующихся мыл.

Наиболее удобно применять раствор жирных кислот в инертном растворителе с небольшим удельным весом. При этом снижаются вязкость и удельный вес органической фазы. Раствор солей жирных кислот в органической фазе, необходимый для проведения обменной экстракции, можно приготовить различными способами: 1) растворить в жирной кислоте карбонаты или гидроокиси металлов; 2) осуществить тесный контакт между водным раствором минеральных солей металлов и органической фазой в присутствии избытка едких щелочей (которые могут быть введены в любую из фаз); при этом практически весь металл экстрагируется в органическую фазу в виде мыла; 3) применить обменную реакцию соответственно подобранных металлов.

Обменная реакция между металлами, находящимися в разных фазах, может быть выражена следующим уравнением:



где ^1Me и ^2Me обозначают соответствующие металлы, R — кислотный остаток жирной кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}'$, индексы о и в — органическую и водную фазы.

Константа равновесия обменной реакции (1), как показали опыты, зависит от характера обменивающихся металлов. Металлы с малой величиной произведения растворимости гидроокиси, т. е. с низким значением рН водного раствора минеральной соли, связанным с гидролизом («кислые» металлы), предпочтительно переходят в органическую фазу. Металлы с большей величиной рН гидролиза минеральной соли (более щелочные) — предпочтительно переходят в водную фазу. Во многих случаях реакция (1) протекает почти нацело (>99%), так что можно говорить о вытеснении одним металлом другого из органической фазы. Ряд, в который располагаются металлы в зависимости от их способности переходить в органическую фазу путем обменной реакции, совпадает с рядом металлов, расположенных в порядке возрастания рН осаждения их гидроокисей (рН гидролиза), например: Fe^{III} , Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Ca, Na. Каждый левее стоящий металл, находящийся в водном растворе в виде соли минеральной кислоты, вытесняет все правее стоящие металлы из органической фазы, в которой они находятся в виде солей жирных кислот.

Разделение смесей солей металлов обменной экстракцией может быть осуществлено как из водной фазы, так и из органической. В первом случае (см. рис. 1) водная фаза, содержащая смесь минеральных солей двух металлов, приводится в контакт с органической фазой, содержащей соль жирной кислоты более щелочного металла. Во втором случае органическая фаза, содержащая смесь солей жирных кислот двух металлов, приводится в контакт с водной фазой, содержащей соль минеральной кислоты менее щелочного металла.

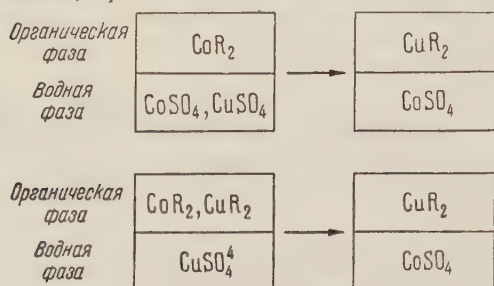


Рис. 1. Схема разделения солей металлов обменной экстракцией

В табл. 1 приведены данные о разделении сернокислых солей металлов методом обменной экстракции. В качестве органической фазы применялся раствор промышленных жирных кислот фракции C_7-C_9 (средний молекулярный вес 141) в керосине (400 г/л).

Данные табл. 1 характеризуют однократный обмен. При осуществлении процесса на экстракционной колонне глубина разделения значительно повышается.

Если металлы близки по своим свойствам, т. е. имеют близкие величины рН осаждения гидроокисей, обменная реакция (1) протекает далеко не нацело. Этот случай реализуется, например, для пары $Co^{II}-Ni^{II}$. Нетрудно видеть, что константа равновесия обменной реакции (1) совпадает с коэффициентом разделения β , которым обычно характеризуют равновесия при совместной экстракции двух веществ

$$\beta_{12} = \alpha_1 / \alpha_2; \alpha_1 = y_1 / x_1; \alpha_2 = y_2 / x_2,$$

где α_1 и α_2 —соответственные коэффициенты распределения, y_1, y_2 —равновесные концентрации в органической фазе, x_1, x_2 —равновесные концентрации в водной фазе. Константа равновесия реакции (1) совпадает с β при условии равенства средних коэффициентов активности обоих распределяемых веществ в каждой из фаз.

Как показали опыты, в системах CoR_2-NiSO_4 ; NiR_2-CoSO_4 ; $CoR_2-NiSO_4-CoSO_4$; CoR_2-NiR_2 коэффициент разделения $\beta_{Ni/Co}$ является строго постоянной величиной: $\beta_{Ni/Co} = 1,8$ (никель предпочтительно переходит в органическую фазу). Наличие постоянного коэффициента разделения β дает возможность разделить кобальт и никель на экстракционной колонне.

Смесь, содержащая кобальт и никель в соотношении 1 : 1, была пропущена четырежды через пульсирующую колонну высотой 2 м. При этом было получено обогащение органической фазы никелем в 536 раз.

Направление обменной реакции (1) (ее константа равновесия) находится в тесной связи с распределением мыл соответствующих металлов. На рис. 2 приведены данные, характеризующие распределение мыл CoR_2, NiR_2 и CuR_2 (при раздельном присутствии) между органической фазой

Таблица 1

Разделение металлов обменной экстракцией

Металлы	Состав водной фазы, мол. %	
	до экстракции	после экстракции
Co^{II}	57,6	99,7
Fe^{III}	42,4	0,3
Co^{II}	52,0	99,7
Cu^{II}	48,0	0,3
Ni^{II}	52,0	99,6
Cu^{II}	48,0	0,4
Cu^{II}	50,0	99,5
Fe^{III}	50,0	0,5

(состав которой указан выше) и водой (при распределении FeR_3 в водную фазу переходит не более 0,08 мг/мол · л).

Если принять, что мыла недиссоциированы в органической фазе и диссоциированы в водной фазе (что подтверждается целым рядом данных), уравнения распределения мыл в системе, содержащей два металла, будут:

$$y_1 \gamma_o = k_1 x_1 [R']^2 \gamma_{\pm v}^3, \quad (2a)$$

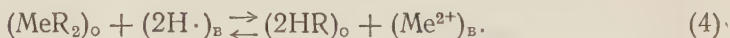
$$y_2 \gamma_o = k_2 x_2 [R']^2 \gamma_{\pm v}^3, \quad (2б)$$

где γ_o и $\gamma_{\pm v}$ — коэффициенты активности соответственно в органической и водной фазах, k_1 и k_2 — константы распределения мыл, $[R']$ — концентрация кислотного остатка в водной фазе. Принимая, что коэффициенты активности в смешанном растворе для обоих распределяющихся веществ одинаковы и решая совместно (2a) и (2б), получим:

$$\beta_{1,2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const.} \quad (3)$$

Следует подчеркнуть, что по экспериментальным данным значение $\beta_{\text{Ni/Co}} = 1,8$ сохраняется независимо от того, проводится ли обменная реакция ($\text{CoR}_2 + \text{NiSO}_4$) или же совместно распределяются два мыла ($\text{CoR}_2 + \text{NiR}_2$).

В заключение отметим, что частным случаем обменной реакции (1) является обмен между мылом металла в органической фазе и водородным ионом в водной фазе:



Из уравнения (4) ясно, что понижение концентрации водородного иона способствует экстракции металла в органическую фазу, увеличение — обуславливает реэкстракцию.

Норильский горно-металлургический комбинат
им. А. П. Завенягина

Поступило
12 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. М. Гиндин, П. И. Бобиков, А. М. Розен, Н. А. Тер-Оганесов, И. Ф. Копп, Э. Ф. Коуба, Н. И. Загарская, Авт. свид. № 114038, 18 XII 1957.

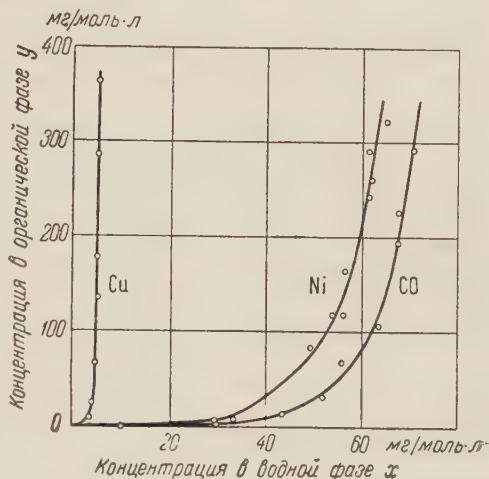


Рис. 2. Распределение мыл металлов

М. Г. ГРОСВАЛЬД

ВОСТОЧНО-ТУВИНСКИЙ РАЙОН ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ВУЛКАНОВ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 5 V 1958)

До последнего времени в горах, обрамляющих южную часть Сибирской платформы, было известно четыре группы четвертичных вулканов — Витимская, Джидинская, Тункинская и Жом-Болокская, насчитывающие в общей сложности до 20 мелких конусов. Летом 1956 г. работами Тувинской экспедиции Всесоюзного аэрогеологического треста, в которых автор принимал участие вместе с А. А. Ильичевым, Е. Н. Станкевич и А. К. Уфляндом, была открыта пятая группа четвертичных вулканов — Восточно-Тувинская, расположенная на междуречье Бий-хема (Б. Енисей) и Хамсыры, и состоящая из 16 самостоятельных вулканических аппаратов.

Базальты междуречья Бий-хема и Хамсыры стали известны науке в 1945 г. после работ С. В. Обручева. Еще раньше им же были исследованы базальты Окинского плато (Восточный Саян), образующие покровы на междуречьях Оки, Сенцы, Тиссы и Дибь (¹⁻³).

На Окинском плато (у оз. Дозор-Нур) в основании туфового горизонта С. В. Обручев обнаружил флору верхнего миоцена и поэтому отнес и туфы, и перекрывающие их базальты к неогену, объединив их в «туфовулканогенную свиту», хотя внутри нее между туфами и базальтами он установил перерыв и следы размыва. Два верхних члена разреза Восточно-Тувинских покровов, которые он считал аналогом этой свиты, были также отнесены к неогену, а нижний базальтовый горизонт — условно к олигоцену.

Окинские и восточно-тувинские базальты С. В. Обручев (а вслед за ним — И. С. Гудилин, И. Г. Нордега и др.) рассматривал как остатки «единого туфолавового покрова, некогда одевавшего все плоскогорье» (²), причем считалось, что степень сохранности различных горизонтов этого покрова в Восточной Туве очень неодинакова, что его нижний горизонт сохранился относительно хорошо и именно он образует «базальтовое плато» между верховьями Бий-хема и Хамсыры, тогда как от двух вышележащих уцелели лишь обрывки, слагающие столовые горы — останцы Шивит, Дерби-тайга и др. Наряду с этим С. В. Обручев, а особенно — М. Л. Лурье (³) и И. И. Белостоцкий, высказывали предположение, что в Восточной Туве существовали третичные вулканы центрального типа.

Исследования 1956 г. заставили во многом пересмотреть изложенные выше представления. Они показали, что туфо-лавовые горы Шивит, Дерби-тайга, Соруг-Чушку-узу и др. отнюдь не являются столовыми останцами, «насаженными» на поверхность нижнего базальтового горизонта, но представляют собой центральные вулканы щитового типа, а базальтовые покровы междуречья — лавовые шлейфы этих вулканов. Соотношение базальтов шлейфа, бронирующих междуречное плато, с пирокластическими породами и лавами вулканов нами установлено на детальном разрезе северного склона вулкана Шивит (рис. 1), являющемся типичным для всех щитовых вулканов междуречья. Этот разрез вместе с материалами наблюдений в десятках других обнажений позволяет выяснить основные черты строения Восточно-Тувинского вулканогенного комплекса, которые сводятся к следующему. а. Комплекс состоит из двух основных толщ — нижней, преимущественно пирокластической, и верхней лавовой. Третьего (нижнего базальтового) горизонта не существует. б. Нижняя толща состоит из туфов оливиновых базальтов, переслаивающихся с тонкими потоками лав того же состава и падающих от центров вулканов во все стороны под углами от 35° (вблизи этих центров) до 6—10°. Мощность нижней толщи в самых больших вулкан-

нах достигает 600—700 м, что составляет свыше $\frac{9}{10}$ мощности всего комплекса, а при удалении от центров извержения быстро сокращается. в. Верхняя толща состоит из нескольких покровов оливиновых базальтов, залегающих с угловым несогласием (не дислокационным) на неровной поверхности ту-

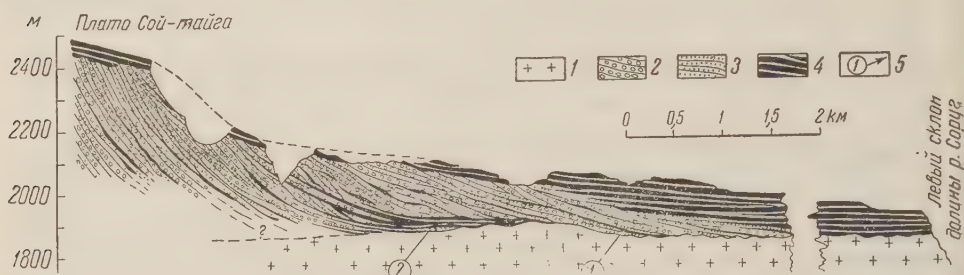


Рис. 1. Геологический разрез северного склона вулкана Шивит. 1 — древние изверженные и метаморфические породы, 2 — базальтовые туфо-агломераты, 3 — прочие базальтовые туфы и туфобрекчин, 4 — оливиновые базальты и долерит-базальты, 5 — места сборов четвертичной пыли и спор

фов в районах вулканических аппаратов, а с удалением от последних — перекрывающих древние породы основания или базальты, заместившие туфы нижней толщи. Мощность лав более постоянна и равна в среднем 50 м, возрастающая до 150—200 м лишь там, где они выполняют западины кратеров.



Рис. 2. Блок-диаграмма вулканической гряды Соруг-Чушку-узу, образованной несколькими слившимися щитовыми вулканами. Вершинная поверхность юго-западного вулкана (слева) осложнена «насаженным» шлаковым конусом

г. Из вышеизложенного следует, что обширные базальтовые покровы междуречья частично перекрывают туфовые накопления вулканов, частично замещают их, но не подстилают, как это предполагалось раньше. д. Невыдержанность мощности всего комплекса, которая колеблется от 650—750 м в щитовых вулканах до 20—30 м на периферии лавового шлейфа, отнюдь не возникла вследствие неравномерной денудации, но является первичной.

Щитовые вулканы междуречья Бий-хема и Хамсыры имеют характерную форму плоских куполов или караваев, которые иногда сливаются основаниями и образуют короткие гряды (рис. 2)*. Их склоны «изъедены» глубокими карами и сохраняют, благодаря наличию бронирующих базальтов верхней толщи, почти отвесное падение. Это и придает щитовым вулканам внешнее сходство со столовыми останцами. Их пологовыпуклые вершинные поверхности осложнены структурными ступенями, округлыми западинами-маарами, реже — насаженными шлаковыми конусами. На междуречье обнаружены также вулканические аппараты конической формы, приближа-

* Рисунок выполнен И. И. Белостоцким.

ющиеся по своему строению к обычным стратовулканам, и самостоятельный шлаковый конус (Улуг-Аргинский), являющийся аналогом вулканов Кропоткина и Перетолчина (4).

Приведенные факты показывают, что описываемые базальты не являются продуктом массовых извержений, т. е. настоящими платобазальтами, и что их следует отнести к «базальтам щитовых вулканов» (5), которые по особенностям залегания сходны с базальтами плато, но отличаются от них по типу очагов извержения и по масштабам излияний.



Рис. 3. Схематическая карта Восточно-Тувинского района четвертичных вулканов и сопредельных частей Восточного Саяна. I — древняя (доплиоценовая) денудационная поверхность; II — участки, испытавшие новейшие поднятия, сильно расчлененные речной и ледниковой эрозией; III — базальтовые покровы эоплейстоценовые и плейстоценовые; IV — базальтовые покровы голоценовые; V — щитовые вулканы: а — четвертичные, б — плиоценовые; VI — четвертичные конические стратовулканы; VII — шлаковые конусы: а — голоценовые, б — плейстоценовые; VIII — минеральные и термальные источники; IX — линии региональных тектонических разрывов, в том числе глубинных; X — юные разрывы типа «трещин скалывания». Вулканы: 1 — Дерби-тайга, 2 — Улуг-Арт-тайга, 3 — Шивит, 4 — 6 — вулканы гряды Соруг-Чушку-узу, 7 — Мал. Шивит, 8 — Кадыр-тайга, 9 — Приозерный, 10 — Кок-хемский (Убыге-тайга), 11 — Плоский; 12 — Хирписа; 13 — Саган, 14 — Альбинэ-Болдок, 15 — Чараш-Даг, 16 — Хилынтайга; 17 — Улуг-Аугинский, 18 — Кропоткина, 19 — Перетолчина, 20 — Двойной, 21 — мелкие конусы у оз. Хавиши-Нур

В Восточно-Тувинском районе (рис. 3) насчитывается одиннадцать щитовых вулканов, самые крупные из которых, Шивит и Дерби-тайга, имеют поперечник соответственно 10 и 7 км, четыре конических стратовулкана и четыре мелких шлаковых конуса, три из которых осложняют поверхность щитовых вулканов, а четвертый является самостоятельным.

Анализ карты приводит к выводу, что вулканы междуречья Бий-хема и Хамсыры расположены не беспорядочно, но образуют систему ориентированных на северо-восток рядов, главный из которых включает семь больших вулканов (от Сагана до Соруг-Чушку-узу). Геологическая съемка (А. А. Ильичев и др.) показала, что эти ряды приурочены к зонам юных тектонических разрывов северо-восточного простираения, на близком продолжении которых лежат голоценовые вулканы долины Жом-болока. Данные зоны нарушений, по нашему мнению, возникли при раздавливании блока, заключенного между Азасским и Бийхемско-Тиссинским глубинными разломами, и представляют собой, по существу, крупные трещины скалывания. Ука-

занные глубинные разломы, по которым в новейшее время в условиях сжатия происходили взбросовые подвижки блоков, по-видимому, мало благоприятствовали прорыву магмы, тогда как трещины скалывания под воздействием того же сжатия должны были неизбежно «раскрываться», поскольку узким диагональным блоком-брусом, заключенным между ними, сообщался вращательный момент.

Причинная связь тектонических движений с вулканизмом очевидна. Поэтому установление геологического возраста юных вулканических образований Восточной Тувы и смежных районов Восточного Саяна приобретает важнейшее значение для выяснения неотектоники и истории рельефа этой обширной области. По нашим данным, вулканы междуречья Бий-хема и Хамсыры являются четвертичными. Этот вывод, расходящийся с мнением предыдущих исследователей, нами сделан на основании комплекса фактов: а) по налеганию туфов и базальтов нижней толщи вулканогенного комплекса на рыхлые отложения, содержащие пыльцу и споры четвертичной флоры* (рис. 1); б) по хорошей сохранности аккумулятивных вулканических форм, опровергающей гипотезу об останцовом генезисе базальтов междуречья и, тем самым, исключающей возможность существования длительного этапа размыва, последовавшего за их извержением; в) по наличию постепенных, без заметных уступов, переходов базальтов с междуречья в четвертичные долины Азаса, Соруга и Хамсыры. К тому же само междуречье является не чем иным, как поднятым днищем крупной межгорной депрессии (рис. 3); г) по полнейшему тождеству петрографического состава эффузивов междуречья и заведомо четвертичных «долинных базальтов», а также отсутствию вторичных изменений в минералах этих эффузивов; д) по приуроченности этих вулканов к общей с голоценовыми вулканами Кропоткина и Перетолчина системе юных разломов. Возраст разных толщ вулканогенного комплекса может быть уточнен на основе следующих фактов: на «верхние» базальты междуречья налегают морены последнего оледенения, в толще базальтов выработаны кары; эти базальты отделены от туфов и базальтов «нижней» толщи поверхностью размыва, а в долинах Соруга и Хамсыры — пачкой флювиогляциального валунника и лесса. Это указывает на плейстоценовый (межледниковый) возраст верхней толщи и, вероятно, эоплейстоценовый — нижней. Улуг-Аргинский шлаковый конус насажен на склон обработанной ледником сиенитовой горы. Его возраст, следовательно, голоценовый.

Повторные сборы пыльцы в основании туфов на Окинском плато у оз. Дозор-Нур (А. Д. Смирнов) подтвердили третичный возраст этих туфов. По заключению Е. Д. Заклинской, они принадлежат плиоцену. Весьма важно, что в том же обнажении была обнаружена вторая линза озерных суглинков и супесей, расположенная выше, между туфами и базальтами, и содержащая совершенно иную — четвертичную — пыльцу. Отсюда следует, что на Окинском плато вулканы существовали еще в плиоцене, т. е. раньше, чем в Восточной Туве, а лавовые покровы образовались позже, в четвертичное время. Если, к тому же, учесть, что в Тункинской котловине и Монголии известны базальты в олигоцене, то намечается картина расширения во времени ареала базальтового вулканизма Восточного Саяна в северном и западном направлениях: олигоцен — Тункинская котловина, плиоцен — Тункинская котловина, бассейн Китоа (данные Д. В. Титова) и Окинское плато, первая половина антропогена — эти же районы и Восточная Тува.

Институт географии
Академии наук СССР

Поступило
29 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. В. Обручев, Тр. Инст. геогр. АН СССР, в. 37 (1946). ² М. Л. Лурье, С. В. Обручев, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1948). ³ М. Л. Лурье, Вопросы геологии Азии, 1, 1954. ⁴ С. В. Обручев, М. Л. Лурье, Тр. лаб. вулканол., в. 8 (1954). ⁵ А. Н. Заварицкий, Изверженные горные породы, М., 1956, стр. 202.

* Пыльца, собранная автором и Е. Н. Станкевич, определена в лаборатории Палеогеографии Московского государственного университета Т. Свиридовой, Т. Смирновой, Ю. Маховой и Л. Пашеткиной.

Е. С. КУТЕЙНИКОВ

ТЕКТОНИКА МЕЖДУРЕЧЬЯ ОЛЕНЕКА, МАРХИ, МУНЫ И ЛИНДЕ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 13 V 1958)

Территория междуречья Оленека, Мархи, Муны и Линде в тектоническом отношении расположена в пределах Сибирской платформы на стыке двух крупных тектонических элементов — Северно-Сибирской глыбы и Вилюйской синеклизы по Н. С. Шатскому (4).

До последнего времени эта часть Сибирской платформы была мало изучена. Маршрутные исследования и площадная геологическая съемка масштаба 1 : 1 000 000, проведенная Вилюйской экспедицией Всесоюзного аэрогеологического треста и различными экспедициями Института геологии Арктики, позволили составить правильное, хотя и несколько схематичное представление о строении района. Результаты этих работ отражены на Тектонической карте СССР (6). В период с 1954 по 1957 гг. эта территория была покрыта геологической съемкой масштаба 1 : 200 000, проведенной Вилюйской экспедицией и частично Амакинской экспедицией Якутского государственного университета. Большим коллективом геологов под руководством Б. Н. Леонова была проведена значительная работа, позволившая внести существенные дополнения в представление о строении территории. При этом для выяснения тектонического строения территории была применена новая методика, заключающаяся в прослеживании на аэрофотоснимках отдельных пластов горных пород и совмещении их с горизонталями топографической карты. Последнее дает возможность составить довольно точное представление о залегании пород, а иногда и построить структурную карту (2).

Для различных частей территории по материалам дешифрирования были построены структурные карты по разным горизонтам кембрийских пород. Для юго-западной части территории карта построена по кровле мархинской свиты верхнего кембрия, для северо-восточной части территории — по кровле джахтарской свиты среднего кембрия. В северной части района, в бассейне р. Оленек, стратоизогипсы из-за изменения мощностей отдельных горизонтов не могут быть привязаны к определенному стратиграфическому горизонту и лишь условно показывают залегание пород.

Как видно на прилагаемой карте (рис. 1), построенной по данным Р. А. Биджиева, Н. М. Бобринского, В. В. Грицика, Е. С. Кутейникова, Л. М. Нагапова, Н. Г. Никанорова, Б. И. Прокопчука, В. Н. Рыбченкова, С. В. Тищенко, Н. А. Цейдлера, Ю. Т. Швыряева, В. Н. Широкова и др., район имеет довольно сложное строение. В юго-западной части территории, на правом берегу р. Мархи, породы очень полого, под углом около 15', погружаются к юго-западу в сторону Тунгусской синеклизы. Эта часть территории располагается на окраине обширной зоны разломов, оконтуривающей с северо-востока Тунгусскую синеклизу и носящей название Вилюйско-Котуйской зоны (1). По разломам произошло внедрение крупных интрузий граппов, благодаря чему разломы хорошо выделяются на местности.

Моноклиналь восточного склона Тунгусской синеклизы постепенно переходит в пологое юго-западное крыло Мархинского вала. Существование

востока на северо-запад. Сводовую часть вала составляют карбонатные обломочно-оолитовые отложения нижней части мархинской свиты верхнего кембрия. На крыльях вала они перекрываются более молодыми верхнекембрийскими отложениями.

В прогибе между Мархинским и Тюнго-Силигирским валами, в верховьях рр. Ханни, Улах-Муны и Аргаа-Тюнга, прослеживаются по аэрофотоснимкам отдельные брахиантиклинали северо-западного простирания. Детали строения этих складок не выяснены. Амплитуда их не превышает 20—30 м, протяженность — нескольких километров. Между Тюнго-Силигирским валом и Мунским поднятием прослеживается обширный пологий синклинальный прогиб. Впервые он был установлен в 1951 г. В. В. Петропавловским на р. Оленеке и назван им Оленекским прогибом. На юго-западном крыле прогиба породы погружаются к северо-востоку вплоть до юго-западного склона Мунского поднятия под углом до 1° . Восточное крыло прогиба более пологое. Здесь породы воздымаются в сторону Мунского поднятия под углом около $15'$. В среднем течении р. Муны и в верховьях р. Северной нижнепалеозойские породы погружаются к северу и северо-западу. Очертания Оленекского прогиба в деталях еще не выяснены. В целом он вытянут в меридиональном направлении, изгибаясь в южной части к юго-востоку. Наиболее прогнутая его часть находится, по всей вероятности, к северу от описываемой территории, в среднем течении р. Оленек.

Ограничивающее с востока Оленекский прогиб Мунское поднятие было выделено в 1950 г. В. А. Первунинским. В настоящее время, по работам Вилуйской экспедиции, поднятие четко оконтуривается по выходам пестроокрашенных карбонатных отложений джахтарской свиты среднего кембрия, на которые на западе налегает выполняющая Оленекский прогиб карбонатная толща средневерхнекембрийского возраста, а на востоке — терригенные юрские отложения Приверхоянского краевого прогиба. Мунское поднятие имеет изометричную форму. Прилагаемая карта (рис. 1) охватывает только западную половину поднятия, в пределах которой палеозойские породы полого погружаются под углом 10— $15'$ к северо-западу, западу и юго-западу.

Несколько южнее наиболее приподнятой части Мунского поднятия происходит интенсивная магнитная аномалия, названная П. Н. Меньшиковым Жиганской⁽³⁾. Аномалия ориентирована с юго-востока на северо-запад в направлении к юго-восточному выступу Анабарского кристаллического массива. Не исключена возможность, что Мунское поднятие и юго-восточный выступ Анабарского массива представляют нарушения, расположенные вдоль единой глубинной структуры складчатого основания платформы, параллельной Тюнго-Силигирскому и Мархинскому валам. На склоне Мунского поднятия проходит ряд разрывов северо-западного простирания, часть из которых заполнена дайками траппов. Наиболее крупный из них имеет протяженность около 150 км. Он выполнен серией даек, расположенных кулисообразно. Остальные разрывы также обычно представлены разветвляющимися или кулисообразно расположенными трещинами. Протяженность разрывов в среднем 10—30 км. Как правило, смещения по трещинам не происходит, но иногда наблюдаются смещения с амплитудой до 10 м.

На юго-восточные окончания Мархинского и Тюнго-Силигирского валов и Оленекского прогиба накладывается зона погружения северного борта Вилуйской синеклизы. Эта зона была установлена работами Вилуйской экспедиции в 1952 г. и описана И. И. Красновым и В. Л. Масайтисом⁽⁴⁾ под названием Вилуйско-Мархинской флексуры. В пределах флексуры кембрийские породы погружаются к юго-востоку под углом до 1° — $1^\circ 30'$. Это погружение прослеживается как в обнажениях, так и на аэрофотоснимках. С флексурой связано широкое развитие даек и крупных секущих и пластовых интрузий траппов, выполняющих трещины разрыва-растяжения на выпуклом крыле. Трапповые интрузии располагаются параллельными полосами северо-восточного простирания. В таких полосах отдельные магматиче-

ческие тела нередко располагаются кулисообразно по отношению друг к другу. Протяженность даек, а следовательно, и разрывы, с которыми они связаны, от 2—3 до 70—100 км.

Мархинский и Тюнго-Силигирский валы представляют собой крупные антиклинали Бугурусланского типа, по Н. С. Шатскому³). Не исключена возможность, что Тюнго-Силигирский вал состоит из отдельных плакантиклиналей. На это может указывать довольно резкое расхождение в простирании стратоизогипс к северу и югу от р. Муны. Эти два вала, Вилуйско-Котуйская зона разломов, Мунское поднятие, а также находящийся за пределами рассматриваемой территории юго-восточный выступ Анабарского массива образуют ряд тектонических нарушений северо-западного простирания. Вместе с перпендикулярной к ним Вилуйско-Мархинской флексурой они образуют диагональную (по отношению к странам света) систему нарушений с преобладанием северо-западных простираний.

Относительно истории заложения и развития выделенных на карте структур можно сделать следующие предположения.

В среднем кембрии на всей территории Лено-Оленекского междуречья существовал сравнительно мелководный морской бассейн. Отложения этого бассейна вскрываются как на описываемой территории (на Мунском поднятии), так и за пределами ее (на Оленекском поднятии и в районе поселка Оленек — проблематичное продолжение Тюнго-Силигирского вала). В начале среднего кембрия здесь отлагались темно-серые и черные битуминозные известняки и известковистые сланцы (битуминозная свита), накопление которых началось еще в нижнем кембрии. Осадки второй половины среднего кембрия представлены толщей переслаивания плотных серых известняков и зеленых или буровато-красных глинистых известняков (оленекская и джактарская свиты). Мощность этих отложений около 200 м. Литологический состав и фаунистический комплекс среднекембрийских отложений чрезвычайно выдержан на больших расстояниях.

В конце среднекембрийской эпохи и в верхнем кембрии происходит интенсивное прогибание Оленекского прогиба, в котором накапливается карбонатная толща (мощностью порядка 1000—1200 м) средне-верхнекембрийского возраста. Мелководный характер осадков и ритмичное строение толщи свидетельствуют о непрерывном скачкообразном прогибании дна бассейна, который на протяжении всей истории своего существования имел незначительную глубину.

С востока и юго-запада Оленекский прогиб ограничивался относительно приподнятыми участками Мунского поднятия и Тюнго-Силигирского вала, на которых также происходило осадконакопление. От поднятий в сторону Оленекского прогиба происходит уменьшение содержания обломочного материала и резкое увеличение мощностей, учесть которое, к сожалению, на современной стадии изученности территории не представляется возможным.

О времени заложения Мархинского вала ничего определенного сказать нельзя.

Вилуйско-Мархинская флексура и связанные с ней расколы образовались, по-видимому, в конце триаса или в начале юры в связи с начавшимся прогибанием Вилуйской синеклизы. На это указывает то, что трапповые интрузии, выполняющие разломы в нижнепалеозойских породах, не прорывают морские средне-верхнелейасовые отложения.

Всесоюзный аэрогеологический трест

Поступило
12 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Краснов, В. Л. Масайтис, Матер. ВСЕГЕИ, нов. сер., в. 7 (1955).
² Е. С. Кутейников, С. В. Тищенко, Тр. Всесоюз. аэрогеол. треста, в. 2 (1956).
³ П. Н. Меньшиков, Сов. геол., № 54 (1956). ⁴ Н. С. Шатский, Бюлл. МОИП, отд. геол., 10, в. 3—4 (1932). ⁵ Н. С. Шатский, Матер. к позн. геол. строения СССР, нов. сер., в. 2(6) (1945). ⁶ Н. С. Шатский и др., Тектоническая карта СССР и сопредельных стран, масштаб 1 : 5000000, 1956.

Ю. С. МАЙМИН

О ВОЗРАСТЕ СУМУРЛИНСКОЙ СВИТЫ НА ГОРНОМ АЛТАЕ

(Представлено академиком С. И. Мионовым 16 V 1958)

Название «сумурлинская свита» вошло в геологическую литературу в 1955 г. для обозначения нижней части девонского разреза Уйменской депрессии ⁽¹⁾.

В низах эта свита сложена преимущественно красноцветными песчаниками, верхи ее представлены пестроцветными песчаниками и алевролитами с подчиненными прослоями глинистых, песчано-глинистых и мергелистых сланцев и известняков. В последних была встречена фауна брахиопод, кораллов и мшанок, представленная, по определению В. П. Нехорошева и Н. Л. Бубличенко, формами: *Atrypa* sp., *Chonetes* sp., *Syringopora* sp., *Amplexopora* cf. *devonica* Nekh., *Hemitrypa devonica* Nekh., *Semicoscinium* cf. *kisilschiniticum* Nekh., *S.* cf. *angerlyki* Nekh., *Thamnopora* sp., *Pachyfavosites* sp. Этот фаунистический комплекс послужил И. И. Белостоцкому основанием для отнесения сумурлинской свиты к верхам живетского яруса.

Приведенный список фауны, как показывает его рассмотрение, явно не дает вполне однозначного решения вопроса о возрасте вмещающих ее слоев: представители таких решающих при определении возраста групп фауны, как брахиоподы и кораллы, очень малочисленны, а определение их до рода для названной цели является, по существу, недостаточным.

Таким образом, этот узловой для стратиграфии девона Уйменской депрессии вопрос нельзя было считать окончательно решенным.

В течение двух лет нами, под общим руководством В. С. Мелешенко, проводились исследования, имеющие целью разработать детальную стратиграфическую схему девонских толщ Уйменской депрессии. В процессе этих работ были получены данные, позволяющие внести существенную поправку в трактовку возраста сумурлинской свиты И. И. Белостоцкого.

В известняках и известковистых песчаниках верхов сумурлинской свиты нами собрана фауна брахиопод, одиночных и колониальных кораллов. По определению Э. Н. Янова, брахиоподы представлены следующими формами: *Atrypa* ex gr. *reticularis* Linn., *A.* cf. *kurbesekiana* Ržon., *Rhynchospirina* sp., *Karpinskia fedorovi* var. *ivdelensis* Khod. Фауна брахиопод отличается крайней бедностью видового состава. Тем не менее, по заключению Э. Н. Янова, она не имеет ничего общего с верхнеживетской, так называемой «чиэлевой» фауной, на что указывает присутствие формы, весьма сходной с *Atrypa kurbesekiana* (эйфельский ярус Минусинской котловины), и вида *Karpinskia fedorovi* var. *ivdelensis* (нижний девон — эйфель).

Среди собранных нами табулят, по определению Б. С. Соколова, присутствуют: *Favosites* sp., *F.* ex gr. *eifelicus* Nich., *F.* aff. *goldfussi* d'Orb., *F.* ex gr. *plurimispinosus* Dub. (in litt.), *F. obliquespinosus* Tschern. По заключению Б. С. Соколова преобладают формы, типичные для эйфельского яруса, и лишь *Favosites plurimispinosus* Dub., встреченный, кстати, в единственном экземпляре, был известен пока из надкрековских слоев Кузбасса

(кобленцкий ярус). Кроме того, встреченные нами в отложениях верхов сумурлинской свиты ругозы, по определению Н. Я. Спасского, представлены видами *Minusiella* ex gr. *beliakovi* Bulv. и *Tryplasma* ex gr. *devoniana* Soshk., первый из которых типичен для эйфельского яруса Минусинской котловины, а второй имеет своим верхним возрастным пределом также эйфельский ярус.

Таким образом, комплекс фауны, собранной нами в отложениях верхов сумурлинской свиты, свидетельствует о принадлежности данных отложений к эйфельскому ярусу.

Существует еще одно, правда косвенное, доказательство невозможности отнесения сумурлинской свиты к верхам живетского яруса. Собранная нами фауна брахиопод, одиночных и колониальных кораллов, содержащаяся в верхней части учальской свиты Уйменской депрессии («чиэлевый» комплекс), надежно свидетельствует о верхнеживетском возрасте этой части разреза. Тем самым, относя сумурлинскую свиту к верхам живетского яруса, необходимо допустить, что весь комплекс девонских отложений Уйменской депрессии, общей мощностью 7,5—8 км, принадлежит живетскому ярусу, а охарактеризованные фауной верхнеживетского подъяруса пачки в разрезе разделены между собой немой толщей, мощностью более 3,5 км.

Приведенные соображения позволяют прийти к выводу о принадлежности сумурлинской свиты Уйменской депрессии к эйфельскому ярусу, а не к живетскому, как это полагал И. И. Белостоцкий, впоследствии также склонившийся к мнению об эйфельском возрасте этой свиты, хотя и не имея для этого соответствующих фаунистических данных ⁽²⁾.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
15 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. И. Белостоцкий, Сов. геол., сборн. 45 (1955). ² И. И. Белостоцкий, Тез. докл. на межведомств. совещ. по разработке унифицированных стратиграфических схем Сибири, Л., 1956.

А. К. МАТВЕЕВ и Е. Г. МАРТЫНОВ

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ УЛЬТРАЗВУКА В ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ ОТ СТЕПЕНИ ИХ МЕТАМОРФИЗМА

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 12 V 1958)

Применение методов исследования смежных областей науки для выяснения физических и механических свойств ископаемых углей получает все более и более широкое распространение и позволяет решать вопросы, связанные с оценкой механических свойств углей и характера изменений структуры углей в генетическом ряду бурый уголь — каменный уголь — антрацит.

Авторами производилось изучение каменных углей и антрацитов с помощью ультразвукового метода, применявшегося ранее другими исследователями при решении задач, связанных с внезапными выбросами угля и газа в шахтах (¹). Наши работы имели целью определения скорости распространения продольных ультразвуковых колебаний в ископаемых углях с различным вещественным составом, характеризующим, как известно, степень их метаморфизма. Исследования подобного рода, произведенные ван Кревелленом над витринитами (²), не являются достаточными для понимания распространения ультразвука в монолите угля. Нами были изучены каменные угли Донецкого бассейна, взятые из разных пластов с глубины 300—500 м и имевшие различную структурную нарушенность (трещиноватость). Поэтому, прежде чем изучить зависимость скорости ультразвука от степени метаморфизма углей, нам пришлось произвести ряд опытов по выяснению зависимости скорости ультразвука от петрографического состава, структурной нарушенности и других факторов.

Изучение скорости ультразвука осуществлялось в лабораторных условиях на вырезанных из угля прямоугольных призмах сечением 15—20 см² и высотой 4—14 см. Были исследованы антрациты (А), переходные между тощими и паровично-спекающимися (Т-ПС), собственно паровично-спекающиеся (ПС), коксовые (К), паровично-жирные (ПЖ), газовые (Г) и длиннопламенные (Д) угли. Измерения скорости ультразвука производились нами на импульсных установках с частотой колебаний в 25, 50, 100 и 1500 кгц. Принципиальная схема такой установки и методика измерений скорости уже описывались ранее (¹).

Скорость ультразвука в каменном угле определялась по трем взаимно перпендикулярным направлениям: два параллельно и одно — перпендикулярно слоистости (C_{\parallel} и C_{\perp}). Каменные угли, использованные нами, обладали невысокой зольностью, которая не оказывала существенного влияния на результаты измерений. Все угли обладали лабораторной влажностью 0,5—2,0%. Влияние структурной нарушенности (трещиноватости) исследовалось нами на ряде образцов каменных (Донецкий бассейн) и бурых (Подмосковный бассейн) углей. Полученные результаты показали, что с увеличением трещиноватости несколько увеличивается внутреннее поглощение ультразвуковых колебаний, однако изменение величины скорости не отмечается, что, по-видимому, можно объяснить точностью метода (до 5%).

Петрографический состав исследованных углей в достаточной степени однороден. Макроскопически угли представлены полосчатыми разностями с чередованием линз витрена (5—8%) и прослоев фюзена (7—10%) в гумусовой основной массе (80—90%). Под микроскопом в шлифе отчетливо

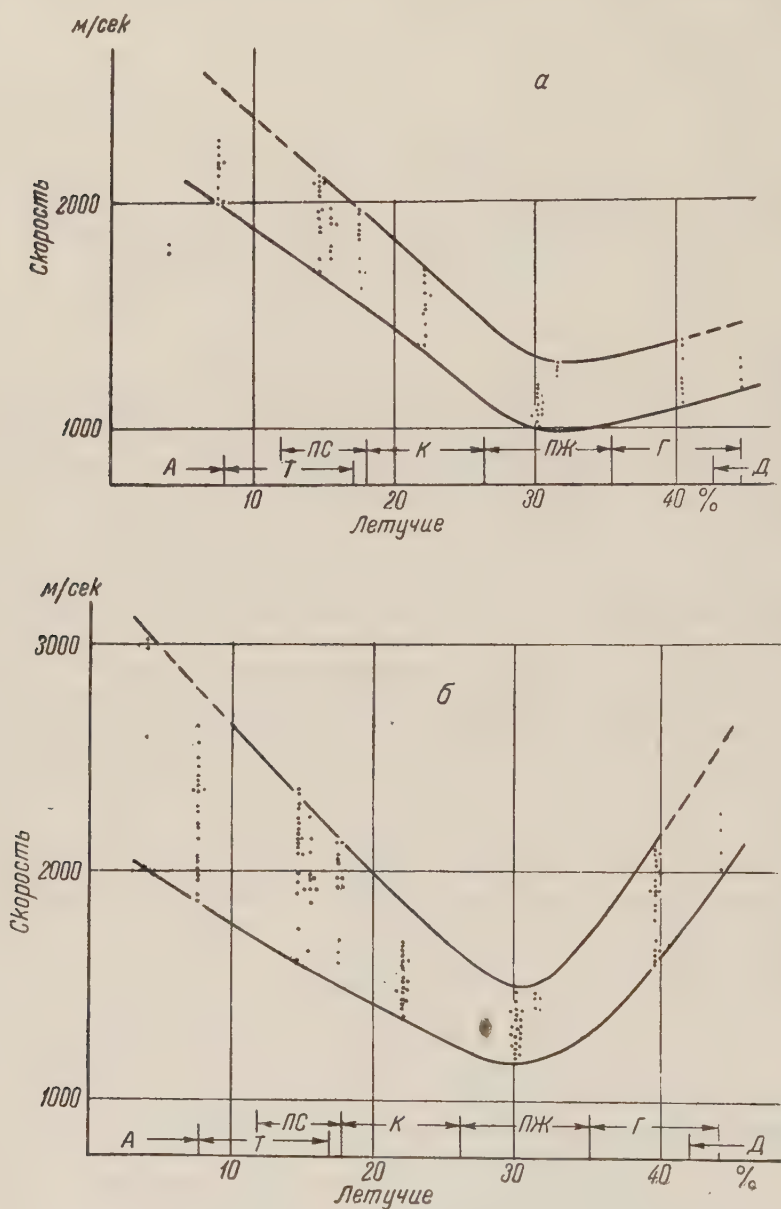


Рис 1. Зависимость скорости ультразвука от количества летучих веществ в каменных углях: а — $C_{||}$, б — C_{\perp}

различимы обрывки древесных тканей, остатки листьев и споры, сцементированные бесструктурным гумусовым веществом. Измерения скорости в различных петрографических компонентах показали, что в фюзене ультразвук распространяется быстрее, чем в витрене, однако расхождения не превышают двойной точности измерений (250—300 м/сек). Ошибка измерений скорости в углях со слабой структурой нарушенностью и в углях монолитных составляла в среднем 3—5%, не превышая 6—8%. Степень метаморфизма (марка) определялась нами по процентному содержанию летучих

веществ в горючей массе (ГОСТ 147—41), и поэтому результаты наших исследований изображены на диаграмме скорость—летучие (рис. 1а и б). Всего было сделано 240 определений скорости на 75 образцах. Среднее арифметическое значение скорости (C_{\parallel} и C_{\perp}) и коэффициента анизотропии для различных углей приводится в табл. 1.

На основе полученных данных можно сделать следующие заключения:

1. Скорость ультразвука в каменных углях различна и зависит главным образом от степени их метаморфизма. Как в направлении параллельном слоистости, так и в направлении перпендикулярном слоистости зависимость скорости ультразвука от степени метаморфизма имеет вид асимметричной параболы с минимумом в области паровично-жирных углей. Эта зависимость сходна с зависимостью, полученной ван Кревеленом для витринитов⁽⁴⁾.

2. Уголь является акустически анизотропным веществом: распространение упругих волн параллельно слоистости происходит быстрее, чем перпендикулярно слоистости. Наименьшей анизотропией обладают каменные угли средней части генетического ряда (коксовые).

3. Приведенный характер кривых скорости ультразвука в каменном угле, характеризующей их упругие свойства, в какой-то мере подтверждает высказанное ранее одним из авторов^(2, 3) предположение о существенных структурных перестройках, происходящих на средней стадии метаморфизма.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Ризниченко и др., Тр. Геофизического инст. АН СССР, № 34 (1956).
² А. К. Матвеев, Сов. геол., № 7 (1945). ³ А. К. Матвеев, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 90 (1947). ⁴ D. W. van Krevelen, Brennstoff-Chem., 35, 17/18 (1954).

Таблица 1

Марка угля	Содержа- ние лету- чих, %	Скорость		Коэфф. анизотроп. (C_{\parallel}/C_{\perp})
		C_{\parallel} , м/сек*	C_{\perp} , м/сек*	
А	4,1	2860 (3)	—	—
А	7,9	2300 (22)	2140 (10)	1,074
Т-ПС	14,1	2090 (18)	1960 (14)	1,066
Т-ПС	15,3	1970 (10)	1860 (6)	1,058
ПС	17,6	1940 (13)	1850 (10)	1,049
К	22,0	1523 (18)	1520 (12)	1,002
ПЖ	30,2	1290 (31)	1190 (15)	1,084
ПЖ	30,2	1430 (5)	1270 (4)	1,125
Г	40,3	1860 (22)	1240 (8)	1,500
Д	44,1	2160 (4)	1270 (3)	1,685

* В скобках — число измерений.

Л. П. ПИРОЖНИКОВ

ВЕРХНЯЯ ЮРА АРХИПЕЛАГА ЗЕМЛЯ ФРАНЦА-ИОСИФА

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 5 V 1958)

До последнего времени было известно, что на островах архипелага Земля Франца-Иосифа верхнеюрские отложения представлены только келловеем. Впервые на архипелаге он был установлен Ф. Нансеном ⁽⁷⁾ на м. Флора о. Нортбрук, где слагается глинами с прослоями в них песчаных конкреций с фауной *Belemnites subextensis* Nik., *B. panderi* Orb., *Cadoceras tscheffkini* Orb., *C. stenolobum* (Keys.) Nik., *C. nanseni* Pomp., *Pecten lindstromi* Tullb. и др. По заключению Ю. Помпецкого ⁽⁸⁾, определившего эту фауну, она свидетельствует о среднекелловейском возрасте отложений, заключающих ее.

Позднее келловей был открыт на м. Медвежье ⁽⁵⁾ и м. Седова ⁽⁶⁾ острова Гукера. На м. Медвежье он представлен желто-бурыми песками и прослоями глинистых сланцев, в которых находятся кремнистые и сферосидеритовые конкреции с фауной *Belemnites tornatiles* Phill., *Cadoceras elatmae* Nik., *Macrocephalites ishmae* Keys., *Quenstedticeras vertumnum* Sinz ^(2, 4), а на м. Седова — этими же породами со стяжениями песчаников, в одном из которых Т. Н. Спизарским ⁽⁶⁾ был обнаружен шейный позвонок плезиозавра *Peloneustes* cf. *philarchus* Seelley ⁽³⁾. Перечисленная фауна указывает на верхнекелловейский возраст содержащих ее отложений.

В ходе геологических работ на Земле Франца-Иосифа в 1956 и 1957 гг. нам удалось выявить и другие ярусы верхней юры, а именно — оксфордский, кимериджский и нижний волжский.

Оксфордский и нижний волжский ярусы были установлены в 1956 г. в западной части м. Гёфера на о. Земля Вильчека, а кимериджский ярус — в 1957 г.* на м. Ганза этого же острова.

О к с ф о р д. Отложения оксфорда на м. Гёфера представлены развалами крупных (размером 30×20—70×50 см) овальных конкреций глинистых известняков, содержащих морскую фауну, среди которой Н. С. Воронец определила *Amoeboceras alternans* Buch., указывающий на верхний оксфорд, и ауселлы с более широким стратиграфическим распространением (*Aucella bronni* Voill. и др.).

К и м е р и д ж. Отложения кимериджа находятся вблизи юго-восточной оконечности м. Ганза. Они представлены листоватыми слабо сцементированными алевролитами с обильной фауной *Amoeboceras kitchini* Salf. и *Rasenia* sp. (определения Н. И. Шульгиной), указывающими на самую нижнюю зону кимериджа.

Выше по разрезу в алевролитах встречаются конкреции битуминозных известняков размером 25×35—40×50 см с аммонитами *Amoeboceras* (*Eupriceras*) *kochi* Spath., *A.* (*Euprionoceras*) *sokolovi* Bodyl. и *A.* (*Hoplocardioceras*) *decipiens* Spath. (определения Н. И. Шульгиной), являющимися руководящими для верхней зоны кимериджа**.

* Одновременно с нами отложения кимериджа были открыты также геодезистом О. В. Мироновым на о. Бергхауз.

** Контакт между породами нижней и верхней зон кимериджа не наблюдался, так как он прикрыт мощной осыпью долеритов.

В алевролитах зафиксированы тонкие (1—2 мм) прослои гипса (селенита). В осадочных породах верхней зоны кимериджа залегает пластовая интрузия (силл) долеритов, имеющая мощность 70 м. Это самая мощная пластовая интрузия на архипелаге*.

Н и ж н и й в о л ж с к и й я р у с. К отложениям нижнего волжского яруса мы относим тонкослоистые алевролиты с аммонитами *Dorsoplinites* sp. (определение Н. С. Воронец), залегающие на м. Гёфера, стратиграфически выше конкреций с фауной верхнего оксфорда.

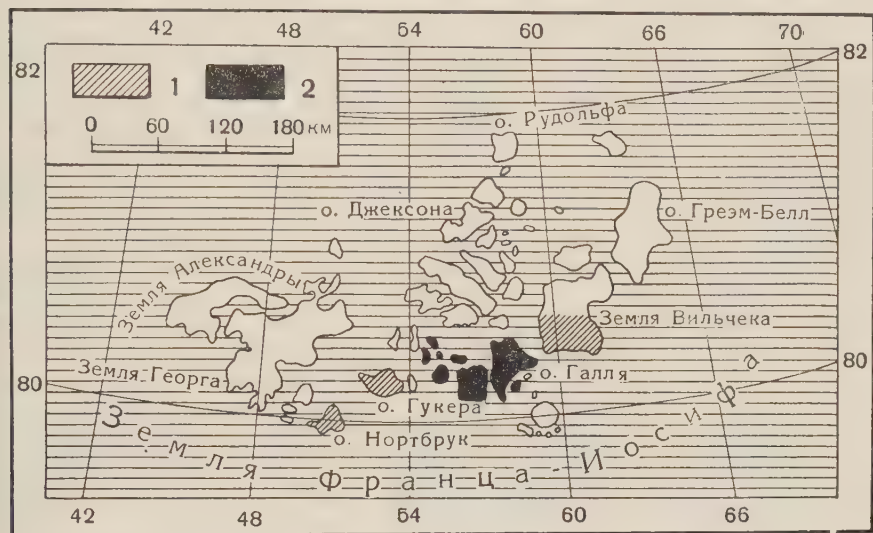


Рис. 1. Распространение юрских отложений на Земле Франца-Иосифа: 1 — установленное, 2 — предполагаемое

В породах нижнего волжского яруса залегает пластовая интрузия долеритов мощностью около 40 м (мощность интрузии определена визуально). Падение пород оксфордского, кимериджского и нижнего волжского ярусов $140^\circ/25^\circ$.

Общая видимая мощность отложений верхней юры на Земле Франца-Иосифа равна примерно 250 м.

Верхний волжский ярус в архипелаге до сих пор не установлен, но присутствие его отложений на м. Гёфера не исключается. Только они, по-видимому, скрыты под ледником Облачным.

Для рассмотрения того, как в пределах островов Земли Франца-Иосифа распределяются юрские отложения, мы отметили на карте (рис. 1) все известные выходы их, включая сюда не только породы верхней юры, но и средней, представленной на архипелаге ааленом и батом^(7, 8), обнажающимися на м. Флора (о. Нортбрук)** . Оказывается, что юрские породы***, представленные на архипелаге только морскими отложениями, располагаются

* На Земле Франца-Иосифа в настоящее время установлено три пластовых интрузии: на м. Ганза, на м. Гёфера и на о. Хейса. На этом острове силл залегает в толще песчаников не установленного возраста. Мощность силла колеблется в пределах от 30 м (на восточном берегу острова) и до 5 м (на северном). Все интрузии сложены долеритами. Указание Дибнера⁽¹⁾ на наличие пластовой интрузии на м. Брайс о. Циглера не соответствует действительности.

** Наличие байоса на архипелаге не отвергается, но он, по-видимому, на м. Флора скрыт под осыпью.

*** Наличие на Земле Франца-Иосифа рэт—лейаса⁽¹⁾ весьма сомнительно.

узкой полосой (шириной примерно 60—70 мм), вытянутой с запада на восток (см. рис. 1). При этом по мере продвижения с запада на восток с о. Нортбрук к о. Земля Вильчека происходит нарастание разреза юрских отложений от более древних (аален) к более молодым (нижний волжский ярус). Такое распределение юрских отложений в пределах Земли Франца Иосифа опровергает вывод Дибнера ⁽¹⁾ о трех трансгрессиях моря в архипелаг в юрскую эпоху и свидетельствует о регрессии, начавшейся на его месте в келловейское время. Это море отступало с запада на восток. Это же наводит на предположение о наличии морских юрских отложений в полосе островов, расположенных между островами Нортбрук, Гукера, Земля Вильчека (с запада на восток) — это о-ва Ли-Смита, Притчета, Бромидж, Блисса, Брайса, Брейди, Альджер, Мак-Клинтока и Галля.

Последнее имеет под собой и такое основание: по сообщению Н. В. Мартыненко, А. А. Павлова и А. К. Перминова, в осадочных отложениях на островах Блиссе, Брайса и Мак-Клинтока в очень большом количестве находится фауна белемнитов. Любопытно, что еще в 1937 г. Т. Н. Спичарский условно выделял на о. Альджер морские юрские отложения.

Научно-исследовательский институт
геологии Арктики

Поступило
5 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Дибнер, Тр. Научно-иссл. инст. геол. Арктики, **81** (1957). ² В. Н. Огнев, Тр. Арктич. научно-иссл. инст., **12** (1933). ³ А. Н. Рябинин, там же, **57** (1936). ⁴ Р. Л. Самойлович, В. И. Бодылевский, там же, **12** (1933). ⁵ Р. Л. Самойлович, И. М. Иванов, Тр. Инст. по изуч. Севера, **49** (1931). ⁶ Т. Н. Спичарский, Тр. Арктич. научно-иссл. инст., **26** (1937). ⁷ F. Nansen, Norweg. Polar Exped. 1893—1896, Sci. Res., **1**, 1900. ⁸ J. Pomreskj, *ibid.*

Е. С. РАССКАЗОВА

КОНТИНЕНТАЛЬНЫЕ КАМЕННУГОЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ТУНГУССКОГО БАССЕЙНА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 12 V 1958)

Проведенные за последние годы в Тунгусском бассейне работы (1-10), позволившие на основе особенностей комплексов растительных остатков расчленить тунгусские отложения, показывают значительно большую сложность геологического строения этой территории по сравнению с тем, что предполагалось раньше, и имеют большое значение для восстановления ее геологической истории. Особенно рельефно это видно из соотношения каменноугольных отложений так называемой катской свиты) с отложениями перми.

Наиболее широко отложения катской свиты распространены по южной окраине бассейна, а именно — по притокам р. Подкаменной Тунгуски — рр. Чуня и Тетере; по Ангаре и ее притокам: рр. Ката, Берямба, Тушамы и др. Они выступают также по восточной (рр. Нижняя Тунгуска, Вилуй, Ахтаранда), северо-западной и западной (рр. Курейка, Нижняя и Сухая Тунгуска) окраинам Тунгусского бассейна (см. рис. 1).

Залегая несогласно на различных горизонтах нижнего палеозоя, а в южной части — на отложениях тушамской свиты* — катская свита постепенно погружается к центру Тунгусской синеклизы. На северо-западе и западе она покрывается более молодыми отложениями бургуклинской свиты нижней перми. На юге и востоке, где бургуклинская свита выклинивается, катская свита непосредственно покрывается угленосными отложениями верхней перми и туфогенными отложениями триаса (см. рис. 2). Иногда отло-

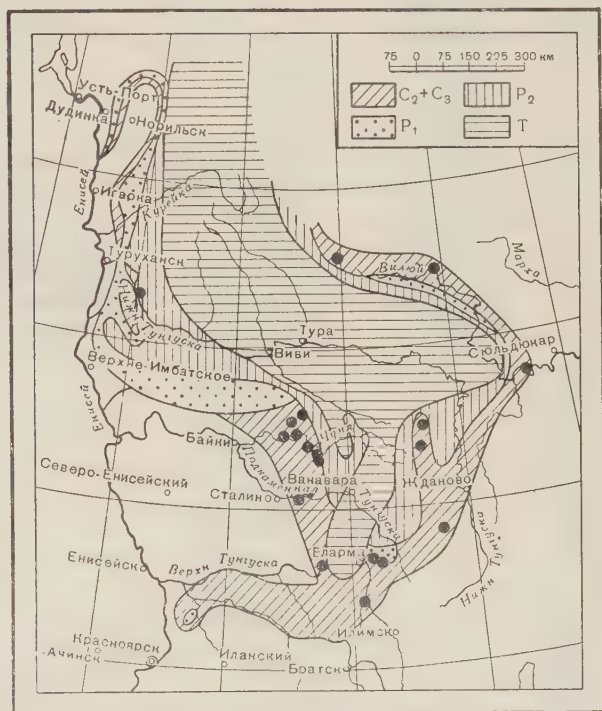


Рис. 1. Схема распространения свит верхнего палеозоя и нижнего мезозоя. Черными кружками отмечены места нахождения флоры катской свиты

* Недавно самые нижние горизонты тунгусской серии по южной окраине бассейна выделены М. Ф. Нейбург в тушамскую свиту (7) на основании найденных Д. А. Туголесовым и другими исследователями стволов крупноподушечных лепидофитов типа *Knopia* sp. и *Bergeria* sp., близко напоминающих стволы лепидофитов острогской свиты, а также на основании спор и пыльцы острогского типа, описанных А. М. Медведевой из отложений реки Чуни (9).

жения катской свиты вскрываются внутри бассейна, нередко обрамляя древние приподнятые структуры (Анакитская структура р. Нижней Тунгуски и др.).

Стратотипом катской свиты являются отложения, выступающие по южной окраине бассейна на р. Кате, правом притоке р. Ангары, в 60 км выше устья. Они представлены здесь ⁽³⁾ 25-метровой толщей выбеленных в зоне выветривания, рыхлых, горизонтально- и косослоистых песчаников с пла-

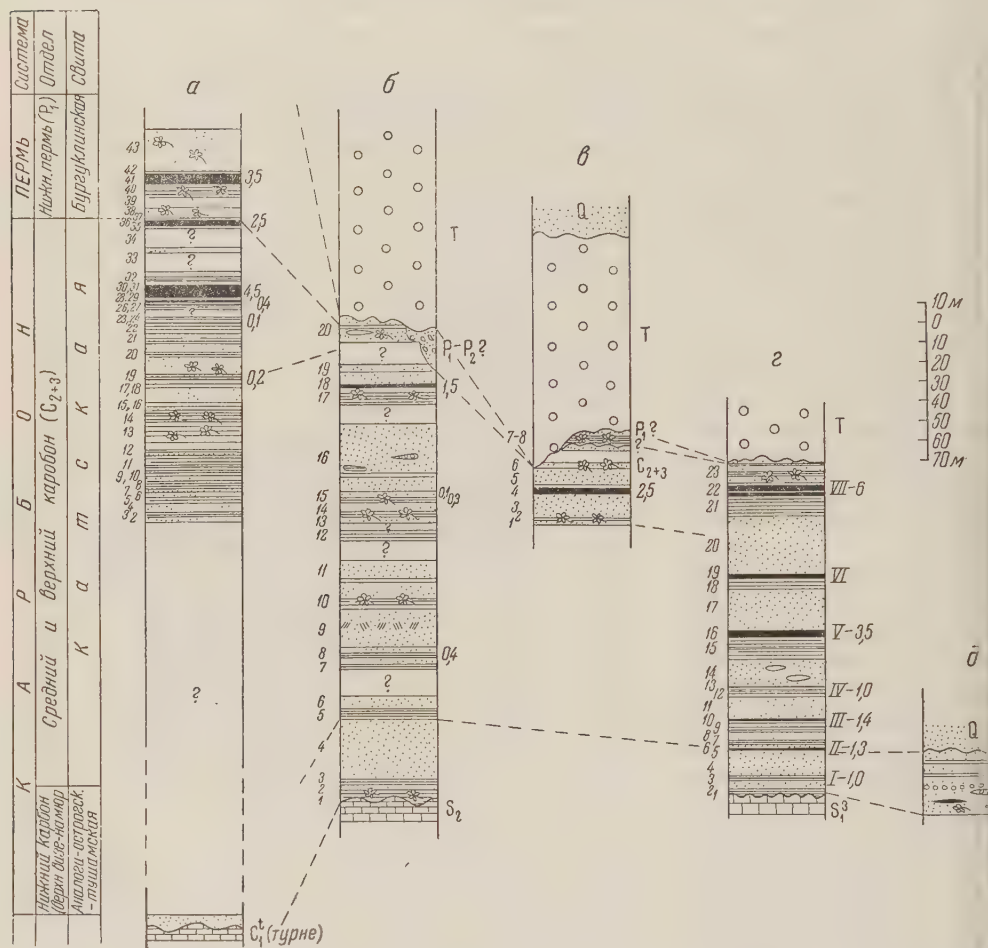


Рис. 2. Схема сопоставления разрезов катской свиты по северо-западной и южной окраине Тунгусского бассейна. а — р. Курейка, б — сводный разрез р. Чуни, в — сводный разрез р. Каты, г — сводный разрез южной окраины бассейна (по Б. А. Иванову, 1949 г.). д — р. Тушамы, «Красный Яр» (по Д. А. Туголесову, 1950 г.).

стом угля и прослоями аргиллитов. В нижней части разреза в сидеритовом прослое автором были собраны и описаны обильные растительные остатки: *Angaridium finale* Neub., *Angaropteridium cardiopteroides* (Schm.) Zal., *Noeggerathiopsis Theodori* Tschirk. et Zal., *N. cf. subangusta* Zal., *Phyllothea* sp., *Neuropteris* sp., *Samaropsis Kata* sp. nov. Здесь же в песчаных прослоях встречено много окаменевшей древесины. Более полный разрез этой свиты вскрыт по р. Чуне — правому притоку Подкаменной Тунгуски.

Катская свита, по наблюдениям на ряде обнажений, представлена здесь серой слоистой толщей, сложенной чередованием разнозернистых песчаников с остатками обуглившейся древесины и округлыми стяжениями того же песчаника, алевролитов, аргиллитов, углистых сланцев и углей.

Нижние слои этой свиты обнажаются по р. Чуне между притоками Юк-

таможит и Янгото в Янготойском поднятии, в ядре которого вскрываются известняки мангазейского яруса (верхи ордовика) и на северо-западном крыле этого поднятия, в 12 км ниже р. Янгото. Здесь аргиллиты и углистые сланцы, содержащие споры и пыльцу низов катской свиты, залегают на песчаниках со спорами и пылью острогского типа. Это позволило А. М. Медведевой утверждать, что катская свита в разрезе р. Чуни ложится согласно на аналоги острогской свиты, или, что то же, на отложения тушамской свиты (см. рис. 2). Более верхние слои обнажены по обеим сторонам этого поднятия от р. Паимбы до порога Чуньский Замок и в районе устья р. Юрабы. Здесь они представлены частым чередованием светло-серых косо- и горизонтальнослоистых песчаников, иногда содержащих округлые стяжения алевролитов, аргиллитов, углистых сланцев и слабо метаморфизованных углей. В отдельных слоях, переполненных растительными остатками, автором определены: *Angarodendron* (?) sp., *Angaropteridium cardiopteroides* (Schm.) Zal., *A. cardiopteroides* f. *laceratum* Zal., *A. buconicum* Tschirkovae, *Angaridium finale* Neub., *Neuropteris paimbaensis* sp. nov., *Noeggerathiopsis Theodori* Tschirk. et Zal., *N. subangusta* Zal., *N. Tschirkovae* Zal., *Samaropsis* cf. *auriculata* Neub., *Samaropsis* (?) *Tasihini* sp. nov.

Отложения, соответствующие верхним слоям Чуньского разреза (рис. 2, слой 20), представленные такими же породами, развиты в среднем течении рр. Паимба, Коно (правый берег р. Чуни, в 20 км выше устья), выше устья р. Юрабы (правый берег р. Чуни, в 3,5 км ниже р. Шамнотакит), на р. Муторай (правый берег, в 0,5 км выше устья), а также на р. Берямбе, правом притоке р. Ангары. В них собраны *Gondwanidium sibiricum* (Petunn.) Zal., *Angaridium finale* Neub., *Noeggerathiopsis Theodori* Tschirk. et Zal., *N. subangusta* Zal., *N. Tschirkovae* Zal., *Samaropsis ungensis* Zal., *S. cf. auriculata* Neub. Видимо, разновозрастные отложения развиты по восточной окраине бассейна, на правом берегу р. Вилюя, в 10 км ниже устья р. Н. Вилюйкан (И. Ф. Белостоцкая, 1953), поскольку в них собран тот же флористический комплекс: *Gondwanidium sibiricum* (Petunn.) Zal., *G. cf. petiolatum* Neub. (единичный экземпляр), *Angaropteridium cardiopteroides* (Schm.) Zal., *Noeggerathiopsis subangusta* Zal., *N. Theodori* Tschirk. et Zal., *Samaropsis ungensis* Zal., а также по западной окраине бассейна на р. Дьявольской, правом притоке Сухой Тунгуски, в 1,7 км выше устья р. Красной, где найдены *Gondwanidium sibiricum* (Petunn.) Zal., *Angaropteridium cardiopteroides* (Schm.) Zal., *Noeggerathiopsis cf. Theodori* Tschirk. et Zal.

Кроме вышеуказанного выхода на р. Вилюе, отложения катской свиты развиты на восточной окраине в районе р. Ахтаранды, где представлены пачками песчаников, переслаивающихся с аргиллитами, углистыми сланцами и прослоями углей, содержащими *Noeggerathiopsis Theodori* Tschirk. et Zal. (10), и по р. Нижней Тунгуске, в ее меридиональном течении, на правом берегу, в районе пос. Ерёмы, где найдены *Lepidodendron* (?) *planum* Neub., *Noeggerathiopsis Theodori* Tschirk. et Zal.

По западной окраине бассейна отложения катской свиты вскрываются по р. Нижней Тунгуске, в юго-западном крыле Анакитской структуры. Они представлены толщей серых песчаников с прослоями аргиллитов и углистых сланцев, мощностью до 70 м, лежащих несогласно на различных слоях верхнего девона; сверху они перекрыты светлыми грубозернистыми песчаниками бургу克林ской свиты. В основании этого разреза, в черных сланцах, находится большое количество растительных остатков, принадлежащих к *Angaridium* cf. *finale* Neub., *Noeggerathiopsis Theodori* Tschirk. et Zal., *N. subangusta* Zal., *Samaropsis* sp.

По северо-западной окраине бассейна отложения катской свиты обнажаются по правому берегу р. Курейки, в 2,5 км ниже Большого порога, где они впервые были установлены автором. Эти отложения вскрываются на восточном крыле крупной антиклинальной структуры. Они залегают на известняках нижнего карбона, а кверху непосредственно переходят в отложения бургу克林ской свиты. К отложениям катской свиты относятся

здесь мощные толщи (до 350—450 м) темно-серых песчаников и аргиллитов, часто переслаивающихся между собой, в верхней половине появляются углистые сланцы и угли. Вся толща круто падает на северо-восток (под углом до 78°) и сильно метаморфизирована, вплоть до графитизации углей. В верхней части разреза (см. рис. 2, слой 20, р. Курейка) в аргиллитах собраны *Annularia microphylla* Sauv., *Paracalamites* sp., *Angaropteridium* (?) sp., *Angaridium finale* Neub., *Noeggerathiopsis Theodori* Tschirk. et Zal., *N. subangusta*, *Crassinervia* (?) sp., *Samaropsis* sp., крыло насекомого, определенное О. М. Мартыновой как принадлежащее *Phyllobeatta* Handl., очень близкого к *Phyllobeatta regularis* Mart., описанного ею из алыкаевского горизонта Кузбасса.

В нижних слоях этого разреза, сложенных известковыми песчаниками, собраны остатки рыб, оставшиеся пока не определенными. Эти породы обнажаются на значительном расстоянии от флористически охарактеризованных слоев катской свиты и отделены от них немymi пачками пород и необнаженными участками. Это позволяет думать, что нижние части разреза могут относиться к отложениям более древним, чем катская свита.

Виды растений в перечисленных выше отложениях составляют основной флористический комплекс, установленный для катской свиты*, из которого такие виды, как *Angarodendron* (?) sp., *Angaropteridium cardiopteroides* (Schm.) Zal., *Angaridium finale* Neub., *Noeggerathiopsis Theodori* Tschirk. et Zal., *N. subangusta* Zal., являются общими с флорой алыкаевско-мазуровского горизонтов нижней балахонской свиты Кузнецкого бассейна, а такие виды как *Lepidodendron planum* Neub., *Annularia microphylla* Sauv., *Gondwanidium sibiricum* (Petunn.) Zal., *Angaridium finale* Neub., *Samaropsis ungensis* Zal., *Samaropsis auriculata* Neub., — руководящими формами для верхнего алыкаевского горизонта Кузбасса.

Поскольку комплекс растений верхней части катской свиты очень близок комплексу алыкаевского горизонта, то эту часть разреза мы считаем возможным выделять в аналоги алыкаевского горизонта. Но расчленение катской свиты на два горизонта — алыкаевский и мазуровский, подобно Кузнецкому бассейну, и установление точных границ алыкаевского горизонта с подстилающим, по данным листовой флоры, пока невозможно, так как на территории Тунгусского бассейна еще не выявлен типичный растительный комплекс для мазуровского горизонта, а встреченные растительные остатки часто являются общими для обоих горизонтов.

Приведенные данные, вопреки существующим представлениям, говорят об исключительно широком распространении на территории Тунгусского бассейна каменноугольных отложений катской свиты. Вместе с тем они позволяют выяснить некоторые особенности взаимоотношения катской свиты с вышележащими отложениями нижней и верхней перми (рис. 1) и, в частности, установить выклинивание бургуклипской свиты (нижней перми) по направлению к южной окраине Тунгусского бассейна, вдоль которой непосредственно на катской свите располагается верхняя пермь, а местами и туфогенная толща триаса.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
9 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Обручев, Тр. Геол.-разв. объедин., в. 164, 178 (1932—1933). ² Ф. Ф. Оттен, Горн. журн., № 9 (1933). ³ Н. Ф. Рябоконь, Мин. топливо, 1 (1937). ⁴ Б. А. Иванов, Тр. Вост.-Сиб. геол. управл., в. 31 (1947). ⁵ М. Ф. Нейбург, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1936). ⁶ М. Ф. Нейбург, Вопросы геологии Азии, 1, 1954. ⁷ М. Ф. Нейбург, ДАН, 110, № 2 (1956). ⁸ В. А. Халлов, Вестник Зап.-Сиб. геол. треста, 1 (1937). ⁹ А. М. Медведева, Автореферат диссертации, М., 1955. ¹⁰ П. Е. Оффман, А. С. Новикова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1955). ¹¹ Б. И. Чернышев, Материалы ЦИГРИ. Палеоботаника и стратиграфия, сборн. 3 (1937). ¹² Государственная геологическая карта, 1 000 000, лист 0—46, 1957.

* Возможно, что при дальнейших исследованиях в составе этого комплекса будут обнаружены и другие виды растений.

С. И. ШЕВЦОВ

О СОПОСТАВЛЕНИИ БИЙСКИХ И МОСОЛОВСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПО ФАУНЕ ОСТРАКОД

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 12 V 1958)

Корреляция разрезов девонских отложений западного склона Урала и восточных районов Волго-Уральской области, с одной стороны, и центральных областей Русской платформы — с другой, в настоящее время представляет вопрос весьма назревший. В связи с этим представляют интерес некоторые полученные за последнее время данные по сопоставлению бийских и мосоловских отложений.

Бийские слои впервые были выделены на западном склоне Южного Урала и представлены в основном темно-серыми и серыми органогенно-обломочными известняками, нередко доломитизированными, реже доломитами. Эти слои содержат различную фауну брахиопод, кораллов и трилобитов, из которых наиболее характерны *Favosites* ex gr. *goldfussi* Orb., *Conchidium baschkiricum* (Vern.), *C. pseudobaschkiricum* Tschern., *Stropheodonta uralensis* Vern. и др.

Остракоды бийских слоев представлены большим количеством разнообразных видов, наиболее характерными из которых являются *Coeloenella testata* Pol., *Microcheilinella larionovae* Pol., *M. notabilis* Pol., *M. affinis* Pol., *B. holuschurmensis* Pol., *B. stictica* Krömm, *Baschkirina memorabilis* Rojd. (msc) и др.

Эти слои, согласно унифицированной схеме стратиграфии девонских отложений 1951 г., относились к нижеживетскому подъярису среднего девона. Однако в последнее время ряд исследователей пришли к выводу, что бийские слои вместе с подстилающими их слоями среднего девона, развитыми на западном склоне Урала, должны относиться к эйфельскому ярусу. Эта точка зрения была записана в Решениях совещания по стратиграфии девона Урала (г. Свердловск, 1956 г.).

Мосоловский горизонт впервые был выделен А. И. Ляшенко в 1950 г. в центральных областях Русской платформы. Он представлен в основном переслаиванием зеленовато-серых и темно-серых известковистых глин и известняков, в различной степени глинистых.

Мосоловский горизонт охарактеризован богатой и разнообразной фауной, среди которой встречаются брахиоподы, остракоды, пелециподы, тен-такулиты, рыбы и представители других групп. Для этого горизонта наиболее характерны следующие формы: *Lingula bicarinata* Kut., *Paecckelmania philippovae* Ljasch., *Productus mosolovicus* Ljasch., *Atrypa crassa* Ljasch., *A. mosolovica* Ljasch., *Spirifer* ex gr. *inflatus* Sow., *Tentaculites mosolovicus* G. Ljasch., и др.

Из фауны остракод, по данным Л. Н. Егоровой⁽¹⁾, для мосоловского горизонта наиболее характерными являются *Eurychilina mirabilis* Pol., *Marginia catagrophia* Pol., *Russia uncostata* Pol., *Evlanella* (?) *scrobiculata* Pol., *Voronina voronensis* Pol., *Costatia posneri* Pol. и др.

До настоящего времени возраст мосоловского горизонта не был точно выяснен. А. И. Ляшенко, выделивший этот горизонт, отнес его условно к нижнеживетскому подъярусу ⁽²⁾, что и было записано в унифицированной схеме дсвона 1951 г. Однако им же несколько позднее было высказано предположение о возможной принадлежности его к эйфельскому ярусу ^(3, 4). Одновременно было высказано мнение о возможности сопоставления мосоловского горизонта с бийскими слоями. Однако недостаточность фактического материала, главным образом малочисленность палеонтологических данных, не позволило ему более уверенно это утверждать.

При изучении фауны остракод в переходных зонах двух типов разреза девона (уральских и платформенных), проводившемся в течение 1956—1958 гг., получены новые данные, позволяющие более уверенно говорить об одновозрастности мосоловского горизонта с бийскими слоями западного склона Урала.

Основные сборы фауны остракод были сделаны в Кировской обл., имелся небольшой материал по Куйбышевской и Оренбургской обл. Кроме того, привлечены данные других исследователей по Саратовской обл., Удмуртской АССР и юго-востоку Тимана.

Таким образом, был изучен и проанализирован комплекс остракод по профилю юго-восток Тимана — Саратовская обл.

В Кировской обл. аналоги мосоловского горизонта представлены в основном переслаивающимися между собой темно-серыми, серыми и зеленовато-серыми глинистыми и песчанистыми известняками и темно-серыми и зеленовато-серыми аргиллитами с преобладанием то одной, то другой разности. В породах этого горизонта определены *Lingula* sp., *Paeckelmania philippovae* Ljasch., *Atrypa* aff. *crassa* Ljasch., *A.* aff. *mosolovica* Ljasch., *Ilmenia* ex gr. *hians* Buch., *Heteroctenus* aff. *mosolovicus* G. Ljasch. и др., позволяющие довольно точно документировать возраст пород. Здесь обнаружены также криноидеи, кораллы, гастроподы, обломки косточек рыб. Фауна остракод очень разнообразна и представлена большим числом видов. В известняках были встречены следующие виды: *Gravia* cf. *volgaensis* Pol., *Evlanella* sp., *Knoxiella accepta* Pol., *K.* cf. *pellucida* Rojd. (msc.), *Marginia* aff. *catagrapha* Pol., *Healdianella* (?) cf. *subparallella* Pol., *H.* ex gr. *distincta* Pol., *H.* cf. *pusilla* Pol., *Bairdia* aff. *holuschurmensis* Pol., *B.* *binodosa* Pol., *Bairdiocypris* aff. *biesenbachi* Krömm., *Voronina voronensis* Pol., *V.* (?) *tumulosa* sp. n., *Costatia posneri* Pol. и др. В приведенном выше перечне остракод обращает на себя внимание присутствие в типично мосоловском комплексе ряда форм, характерных для бийских слоев западного склона Урала и восточных районов Волго-Уральской области. В этом отношении наиболее интересным является разрез мосоловских отложений Чигиринской скважины № 3, где наряду с многочисленными типично мосоловскими формами: *Eurychilina mirabilis* Pol., *Russia unicastata* Pol., *Evlanella* (?) *scrobiculata* Pol., *Healdianella pusilla* Pol., *H.* ex gr. *distincta* Pol., *Bairdiocypris vastus* Pol., *Voronina voronensis* Pol., *V.* aff. *remosa* L. Eg. (msc) и др. — встречены также виды, характерные для бийских отложений Пермского Прикамья, Глазова, Западной Башкирии, Предуральяского прогиба и западного склона Южного Урала: *Coeloenella* ex gr. *testata* Pol., *Macronotella discoides* Rojd. (msc.), *Microcheilinella* cf. *affinis* Pol., *M.* aff. *magma* Rojd. (msc.), *Knoxiella* cf. *pellucida* Rojd. (msc.), *Aparchites* ex gr. *tuimazensis* Rojd. (msc.), *Bairdiocypris* cf. *biesenbachi* Krömm., *Lucasella diocornis* Rojd. (msc.), *Bairdia* aff. *holuschurmensis* Pol., *Baschkirina* cf. *memorabilis* Rojd. (msc.) и др.

Е. Н. Поленовой ⁽⁵⁾ и А. А. Рождественской ⁽⁶⁾ указанные остракоды были встречены, главным образом, в так называемом нижнем известняке Туймазов, Шкапово, Чекмагуш, Голышурмы, а также в разрезах бийских отложений западного склона Урала и Предуральяского прогиба.

Таким образом, мы должны констатировать, что в Кировской обл., в разрезах аналогов мосоловского горизонта, возраст которых хорошо до-

кументируется фауной брахиопод, остракод и представителями других групп, встречается ряд видов остракод, характерных для бийских слоев западного склона Урала и Западной Башкирии.

Имеется также ряд фактов, свидетельствующих о наличии мосоловских форм остракод в разрезах отложений бийского возраста:

1. Е. Н. Поленова⁽⁵⁾, исследуя бийские слои Якушкинской скважины № 3 (северная часть Куйбышевской обл.), обнаружила в типично бийском комплексе остракод, представленном видами *Coeloenella testata* Pol., *Microcheilinella notabilis* Pol., *M. aff. larionovae* Pol., *M. affinis* Pol., *M. (?) monospinosa* Pol., *Bairdia seideradensis* Krömm., *B. stictica* Krömm., *B. navicula* Mart., *B. aff. holuschurmensis* Pol., некоторые формы мосоловского горизонта: *Coeloenellina parva* Pol., *Eurychilina mirabilis* Pol., *Heildianella distincta* Pol. В этой же скважине нами обнаружен еще ряд мосоловских видов остракод: *Evlanella (?) scrobiculata* Pol., *Marginia aff. sebratis* Pol., *Bairdiocypris vastus* Pol. Первый вид является руководящей формой, остальные также характерны для мосоловского горизонта.

2. В Оренбургской обл. в разрезе девонских отложений Ефремовской скважины № 3 известняки бийского возраста содержат как бийские, так и мосоловские формы остракод. Здесь были определены *Aparchites* sp. I (*aff. tuimazensis* Rojd. msc.), *Coeloenella* ex gr. *testata* Pol., *Selebratina* sp., *Marginia sculpta* Pol., *Cavellina* cf. *accurata* Pol., *Costatia* aff. *posneri* Pol., *Microcheilinella notabilis* Pol. и др.

3. Большой интерес представляет комплекс остракод, встреченный Е. Н. Поленовой в бийских слоях Саратовского левобережья р. Волги в скважине № 10, близ г. Пугачева⁽⁵⁾. Здесь в глинистых известняках, залегающих на глубине 1725—1728 и 1705—1715 м, определены *Coeloenella* ex gr. *testata* Pol., *Microcheilinella affinis* Pol., *M. (?) monospinosa* Pol., *Bairdia* aff. *holuschurmensis* Pol., *Eurychilina mirabilis* Pol., *Evlanella (?) scrobiculata* Pol. Первые виды характерны для бийских слоев западного склона Урала, два последних — для мосоловского горизонта центральных областей Русской платформы.

4. Заслуживают также внимания данные П. А. Туманова и А. И. Лященко по юго-востоку Тимана⁽⁷⁾. Эти исследователи в данном районе в разрезе среднедевонских отложений выделили так называемый омринский горизонт, где наряду с типично мосоловскими формами брахиопод, остракод и tentaкулитов встречен ряд форм, характерных для бийских слоев западного склона Урала. Из фауны остракод отсюда были определены *Marginia atagrapa* Pol., *Voronina voronensis* Pol., *Evlanella (?) scrobiculata* Pol., *Bairdia seideradensis* Krömm.

Первые три вида характерны для мосоловского горизонта центральных областей Русской платформы, последняя форма — для бийских слоев восточных районов Волго-Уральской области и впервые была описана Кромельбайном из эйфельских отложений Германии.

Анализируя все вышеприведенные факты, мы констатируем следующее:

1. Бийские слои и мосоловский горизонт характеризуются своими отличными друг от друга комплексами фауны, в том числе и различными комплексами остракод. Однако в полосе стыка уральских и платформенных типов разреза наблюдаются смешанные комплексы остракод с преобладанием бийских, то мосоловских форм.

2. В связи с последним отложения мосоловского горизонта, выделяемые в пределах центральных областей Русской платформы, следует рассматривать как разновозрастные образования с бийскими слоями западного склона Урала — как фациальный аналог последних.

3. Ввиду разновозрастности этих образований мосоловский горизонт (по аналогии с бийскими слоями) имеет также эйфельский возраст.

Некоторым подтверждением такого сопоставления является сходство палеогеографической обстановки и некоторые данные спорово-пыльцевого анализа.

Так, из бийских слоев Глазовской опорной скважины, охарактеризованной фауной *Conchidium* cf. *pseudobaschkiricum* Tschern. С. Н. Наумовой определен комплекс спор, весьма сходный с мосоловским.

Здесь же, кстати, наблюдается и некоторое сходство фауны остракод. В Батуях в этих же слоях М. Ф. Жарковой был встречен спорово-пыльцевой комплекс, типичный для мосоловского горизонта.

Все это еще раз подтверждает правильность параллелизации бийских и мосоловских отложений.

Центральная научно-исследовательская
лаборатория треста «Татнефтегазразведка»

Поступило
9 V 1958.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Н. Егорова, ДАН, 94, № 3 (1954). ² А. И. Ляшенко, ДАН, 91, № 1 (1953). ³ А. И. Ляшенко, Бюлл. МОИП, отд. геол., 29, в. 3 (1954). ⁴ А. И. Ляшенко, Сборн. Нефтегазоносность Урало-Волжской обл., 1956. ⁵ Е. Н. Поленова, Тр. ВНИГРИ, в. 37 (1955). ⁶ А. А. Рождественская, Сборн. Вопросы геоморфологии и геологии Башкирии, в. 1, 1957. ⁷ П. А. Туманов, А. И. Ляшенко, ДАН, 113, № 6 (1957).

МИНЕРАЛОГИЯ

В. И. СИМОНОВ и академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЕЙДОЗЕРИТА

Для открытого Е. И. Семеновым цирконотитанового (23% ZrO_2 , 13% TiO_2) силиката сейдозерита ⁽¹⁾ по анализу М. Е. Казаковой дана формула:



По оптической и рентгеновской гониометрии сейдозерит моноклинный с параметрами ячейки $a = 5,53$, $b = 7,10$, $c = 18,30$ Å и $\beta = 102^\circ 43'$. При определении структуры использованы 380 ненулевых отражений $h0l$ и $332-0kl$ с интенсивностями, оцененными по маркам почернений на рентгеногониометрических развертках экваториальных слоевых линий (Mo-излучение). Для определения федоровской группы снимались также развертки ненулевых слоевых, но интегральных (hkl) погасаний не обнаружено.

Зональные погасания ($h0l$) с $l = 2n + 1$ указывают на плоскость скользящего отражения c . Рентгеновской группе $2/mP$ — /с соответствуют две федоровские Pc и $P2/c$. Анализ внешней формы кристаллов и отрицательный результат испытаний на пьезоэффект (исполненных В. А. Копчиком) делают вероятной группу $C_{2h}^4 = P2_1/c$.

Предположение о голоэдричности сейдозерита нашло подтверждение в статистике амплитуд $|F_{h0l}|$ по ⁽²⁾, которая достаточно четко выявила центросимметричное распределение.

Соответственно удельному весу $d = 3,47$ в ячейке сейдозерита 4 (3,87) формульных единицы указанного состава, и возникал вопрос как реализуется структура с 3 атомами Ti и тремя Zr на ячейку при группе $P2_1/c$, в которой возможны лишь 2- и 4-кратные положения.

Наличие тяжелого Zr ($Z = 40$) делало обещающими суперпозиционные методы решения структуры, и естественно было начать с патерсоновской проекции $\rho(y, z)$ при луче зрения вдоль кратчайшей трансляции. Пики на ней располагаются по узлам почти правильной прямоугольной сетки $b/4 \times c/6$ и различаются по высоте не более, чем в два раза. В результате этой закономерности минимализация ⁽³⁾ по любому максимуму сохраняла с измененными высотами все пики $\rho(y, z)$, и уверенных заключений о структуре из $M(y, z)$ сделать не удалось.

Основные результаты получены из проекции $\rho(x, z)$. На ней в расположении пиков проявилась закономерность, отмеченная нами недавно для амблигонита ⁽⁴⁾, а в свое время сыгравшая большую роль при определении структуры эпидота ⁽⁵⁾. Часть пиков объединяется в пары, компоненты которых связаны вектором $a/2$ и имеют примерно постоянное отношение высот, отличающееся от единицы на 10—15%. Поскольку, кроме того, в центре симметрии $(1/2, 0)$ на $\rho(x, z)$ имелся мощный пик, то в сейдозерите два атома с близкими атомными номерами должны располагаться в трансляционно не идентичных центрах симметрии, отстоящих на $a/2$ один от другого (или соответственно на двух 2 -ных ссях). Дальнейший анализ проекции с учетом закономерностей патерсоновских синтезов, отмеченных в ⁽⁶⁾, позволил установить положение еще двух тяжелых атомов. Найденное отно-

сительное расположение 4 атомов использовалось для суперпозиции патер-
соновских проекций и построения $M_6(x, z)$, которая дала первую плоскую
модель структуры. Уточнение осуществлялось последовательным расче-
том знаков и вычислением проекций $\sigma(x, z)$.

Возвратившись к проекции (y, z) , мы определили знаки F_{ohl} прямым
(статистическим) методом (^{7, 8}). После того как сопоставление фиксировало
знаки 70 рефлексов опорной группы, статистически были найдены знаки
262 рефлексов из 332, что позволило построить $\sigma(y, z)$. Однако на ней резко
сказалось пагубное влияние на статистику закономерного расположения
катионов в сейдозерите слоями, параллельными плоскости xOy и взаимно
отстоящими примерно на $c/6$. На $\sigma(y, z)$ выявились только эти слои с сильным
завышением пиков на 2-ных осях с $z = 0,25$. Четкая проекция $\sigma(x, z)$ позво-
лила извлечь рациональное зерно из $\sigma(y, z)$ и провести уточнение послед-
ней обычным методом.

Считывание координат с проекции $\sigma(x, z)$ затруднено почти точным по-
парным перекрытием всех атомов. Принятые координаты 17 базисных ато-
мов (43 параметра) приведены в табл. 1.

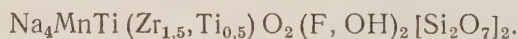
Таблица 1

Координаты базисных атомов в структуре сейдозерита (в долях осей a, b, c)

Атомы	x	y	z	Атомы	x	y	z
(4) Zr	0,200	0,119	0,074	(4) O _I	0,718	0,615	0,105
(2) Mn	0,500	0,350	0,250	(4) O _{II}	0,438	0,327	0,070
(2) Ti	0,000	0,111	0,250	(4) O _{III}	0,438	0,907	0,071
(4) Si _I	0,718	0,384	0,104	(4) O _{IV}	0,908	0,318	0,050
(4) Si _{II}	0,718	0,843	0,104	(4) O _V	0,915	0,912	0,056
(4) Na _I	0,195	0,611	0,069	(4) O _{VI}	0,804	0,314	0,191
(2) Na _{II}	0,000	0,613	0,250	(4) O _{VII}	0,804	0,915	0,192
(2) Na _{III}	0,500	0,860	0,250	(4) O _{VIII}	0,243	0,121	0,185
				(4) (F, OH)	0,294	0,570	0,193

Как вышедшие из нашей лаборатории ильваит, эпидот-цоизит, так
и сейдозерит, несмотря на ортосиликатную брутто-формулу, оказался
диортосиликатом. Восьмой атом O, стоящий в химической формуле,
в кремнекислородный радикал не входит. Оси диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ парал-
лельны оси b , и в проекции (x, z) видны только слившиеся O-треуголь-
ники вокруг перекрывающихся Si_I, O_I и Si_{II}, тогда как в $\sigma(y, z)$ ось
диортогруппы лежит в плоскости проекции. Угол Si_I—O_I—Si_{II} с точно-
стью измерений 180°. Прочие катионы оказались в октаэдрах, отличающихся
по величине и степени искажения.

В соответствии со структурой кристаллохимическую формулу сейдозерита
следует писать



Сравнение высот пиков на проекциях электронной плотности и анализ
межатомных расстояний приводят к заключению, что фигурирующий в исход-
ной формуле $\text{Zr}_{0,75}$ совместно с $\text{Ti}_{0,5}$ занимают в ячейке одно кристалло-
графическое положение. Это решает возникший в начале исследования
вопрос и согласуется с данными по минералогии Ловозерского массива,
где был открыт сейдозерит*.

Максимум электронной плотности, который, если судить по межатомным
расстояниям, должен соответствовать Mn ($Z = 25$) оказался меньше пика,

* Ti отсутствует в ферсмановской «звезде» изоморфизма для Zr(⁹), но устойчиво попа-
дает в нее во всех работах по Ловозерскому массиву. Так, в ловените со свыше 20% ZrO_2
до половины последнего замещается на TiO_2 .

рождественного по расстояниям как Ti ($Z = 22$). Обратившись к подробному анализу М. Е. Казаковой, мы увидели, что Mn в брутто-формуле включает также весь Mg, количество которого столь значительно⁽¹⁾, что снижает эффективное значение m_n до ~ 20 . Всегдашнее вхождение в Ti кроме Nb также и e^{3+} , соответственно увеличивает эффективное Z_{Ti} .

Наиболее характерной архитектурной чертой сейдозерита являются бесконечные сплошные стенки из октаэдров, наклоненных на 2-ые оси. В октаэдрах чередуются катионы Mn, Ti и Na по мотиву рис. 1. Стенки параллельные плоскости xOy , отстоят одна от другой на $c/2$ и между собой скреплены бесконечными, простирающимися вдоль оси b двойными лентами из чередующихся Zr-и Na-октаэдров (рис. 2). При отрезке, соединяющие соответствующие атомы O из верхнего и нижнего оснований группы $[Si_2O_7]$, являются ребрами трех Na-октаэдров. В куспидине $Ca_4[Si_2O_7]F_2$ тиллеита $Ca_3[Si_2O_7](CO_3)_2$ ⁽¹⁰⁾ таким же образом диортогруппы связаны Ca-октаэдрами.

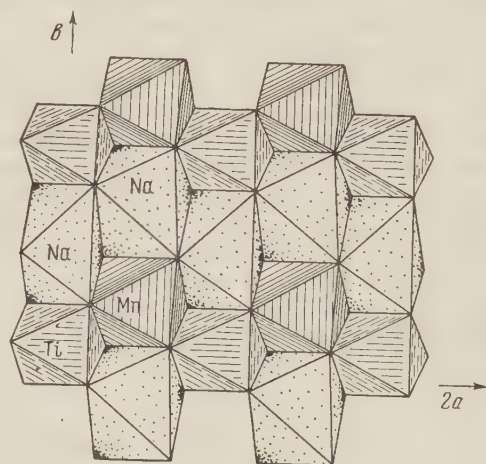


Рис. 1. Схема заселения октаэдров "сплошной стенки сейдозерита катионами. Проекция (x, y)

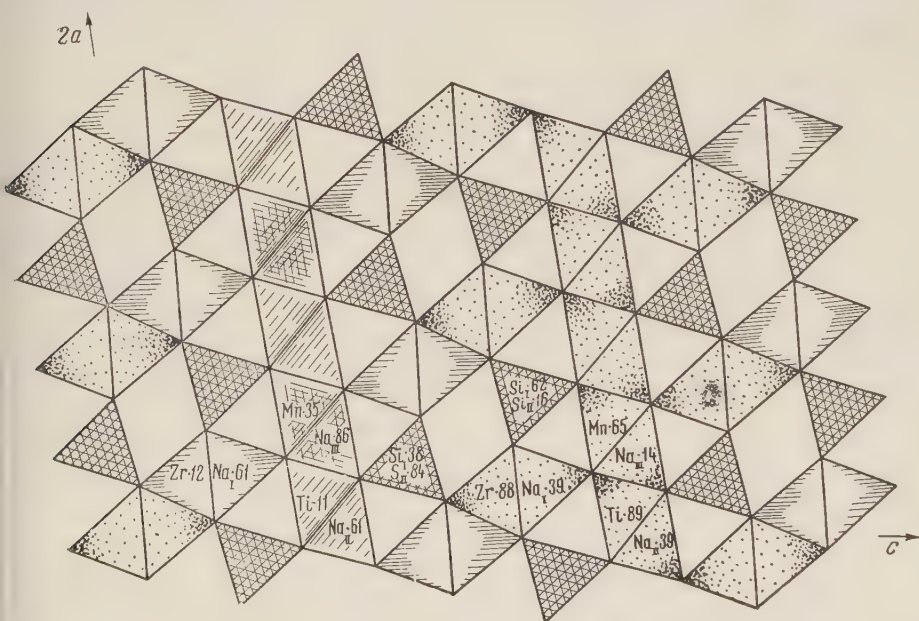


Рис. 2. Мотив структуры сейдозерита в полиэдрах. Проекция (x, z)

Интересно дальнейшее сопоставление сейдозерита с этими Ca-диортоликатами. Тиллеит построен из Ca-октаэдров в двойных бесконечных лентах двух ориентаций. В куспидине ленты из Ca-октаэдров становятся твердыми, а сейдозерит оказывается следующим шагом в этом ряду. Половина лент одной ориентации куспида превращается в бесконечные стенки (ср. бесконечные стенки из Ca-полиэдров в ксонотлите⁽¹¹⁾), которые

в сейдозерите скреплены тиллеитовыми лентами другой ориентации. Стенки и ленты составлены из колонок, в которых октаэдры поставлены друг на друга по ребру, причем на период $b = 7,10 \text{ \AA}$ приходится два октаэдра. В тиллите и куспидине все октаэдры в лентах заняты Са, в октаэдрах структуры сейдозерита размещаются Zr, Mn, Ti и Na. Три сорта Na-октаэдров чередуются в лентах и стенках с Zr, Ti и Mn, и каждый раз соответствующий Na-октаэдр ($\text{Na}_I, \text{Na}_{II}, \text{Na}_{III}$) изменяет свою форму, удлиняя и сокращая часть ребер, чтобы наилучшим способом войти в ленту из октаэдров вокруг атомов с более выраженной индивидуальностью.

Координаты табл. 1 получены из проекций и из-за перекрытий не могли быть определены с желаемой точностью. Коэффициенты расходимости структуры по всем ненулевым рефлексам зон $h0l$ и $0kl$ соответственно равны 18,0% и 21,6%. Межатомные расстояния согласуются со стандартами. Расстояния Si—O в диортогруппе 1,60—1,66 Å; Ti—O в октаэдре 1,93—2,00 Å; Mn—O 2,21—2,32 Å и Mn—(F,OH) 2,08 Å; пять расстояний Zr—O 1,98—2,13 Å при шестом 2,34 Å.

Поступило
31 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. И. Семенов, М. Е. Казакова, В. И. Симонов, Зап. Всесоюзн. минерал. общ., ч. 87, № 5 (1958).
- ² E. R. Howells, D. C. Phillips, D. Rogers, Acta Cryst., 3, 216 (1950).
- ³ M. J. Buerger, Proc. Nat. Acad. Sci. (Wash.), 36, 738 (1950).
- ⁴ В. И. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, 119, 354 (1958); Кристаллография, 3, № 4 (1958).
- ⁵ Н. В. Белов, И. М. Руманова, Тр. Инст. кристаллогр. АН СССР, в. 9, 103 (1954).
- ⁶ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 106, № 3, 462 (1956).
- ⁷ И. М. Руманова, Тр. Инст. кристаллографии. АН СССР, в. 10, 59 (1954).
- ⁸ Е. Г. Ферсман, И. М. Руманова, Н. В. Белов, Кристаллография, 1, № 2 (1956).
- ⁹ А. Е. Ферсман, Избр. тр., 3, 1955, стр. 146.
- ¹⁰ Н. В. Белов, Минерал. сборн. Львовск. геол. общ., № 10, 14 (1956).
- ¹¹ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 104, № 4 (1955).

Я. А. БИРШТЕЙН

ДРЕВНЕЙШИЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ОТРЯДА ДЕСЯТИНОГИХ
РАКООБРАЗНЫХ *PROTOSCLYTICPSIS ANTIQUA* GEN. NOV. SP. NOV.
ИЗ ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 10 V 1958)

Отряд десятиногих ракообразных, представленный в ископаемом состоянии приблизительно 500 видами, достоверно известен начиная с нижнего триаса. Наиболее древним представителем этого отряда считалась креветка *Antrimpos madagascariensis* из пермо-триасовых отложений Мадагаскара⁽¹⁰⁾. Для установления истинного возраста отряда и выяснения состава фауны древнейших *Decapoda* немаловажное значение приобретает находка остатка десятиногих ракообразных в пермо-триасе или перми северо-восточной части Западно-Сибирской низменности. На территории СССР десятиногие ракообразные были известны только из юрских и более поздних отложений⁽²⁾.

Остаток ракообразного обнаружен в 1953 г. Л. Д. Мирошниковым в керне скважины, пробуренной в районе Усть-Енисейского порта. В сопроводительной записке Л. Д. Мирошников сообщает следующее: «Скважина вскрыла туфогенно-аргиллиговую толщу. Огложения этой толщи являются фундаментом для мезозойских осадков и залегают на глубине 1200—1800 м, иногда глубже. Они представляют собой дельтовые образования, материал для постройки которых поступал с северо-западной окраины Сибирской платформы. В толще имеются остатки эстерий, указывающие, по М. Е. Люткевичу, на нижний триас, по Н. И. Нозовилову, — на верхнюю пермь, остатки флоры пермского облика (по Э. Н. Кара-Мурза), остатки насекомых нижнего триаса (Е. Э. Беккер-Мигдисова), неопределимые посидонии; спор и пыльцы нег. Я отнес эту толщу в 1954 г. к пермо-триасу, сейчас же более склонен думать о верхней перми». Подробнее эта толща описана ранее Л. Д. Мирошниковым⁽³⁾, а насекомые из нее Е. Э. Беккер-Мигдисовой⁽¹⁾.

Если предположение Л. Д. Мирошникова правильно и исследованные им осадки относятся к верхней перми, то найденный им остаток десятиногочного ракообразного принадлежит древнейшему представителю этого отряда.

Несмотря на неполноту остатка, он поддается приблизительному определению, и я решаюсь дать его описание.

Отряд DECAPODA

Надсем. *NEPHROPSIDEA* ORTMANN

Сем. *ERYMAIDAE* VAN STRAELEN

Род *Protoclutiopsis* gen. nov.

Д и а г н о з. Карапакс сжатый с боков, со слабо выраженным гладким спинным килем, далеко не достигающим вперед до основания рострума. Покровы толстые, грубозернистые. Цервикальная, постцервикальная и бранхиокардиальная борозды почти параллельны друг другу. Цервикальная борозда глубже остальных и в своей нижней части несколько загибается назад, что делает ее выпуклой по направлению вперед. Постцервикальная борозда глубже и шире бранхиокардиальной и доходит до гепатикальной

борозды. Наибольшая ширина челновидного поля располсжена против постцервикальной и бранхио-кардиакальной борозд. По направлению вперед оно постепенно суживается и далеко заходит за цервикальную борозду. Строение рострума, конечностей и брюшка неизвестно.

Т и п р о д а: *Protoclytiopsis antiqua* sp. nov.

Protoclytiopsis antiqua sp. nov.

Рис. 1

М а т е р и а л. Карапакс длиной 62 мм, несколько деформированный, поскольку он сплюснен с боков, особенно с левой стороны (при захоронении?); глаза, рострум, конечности и брюшко не сохранились.



Рис. 1. Карапакс *Protoclytiopsis antiqua* sp. nov. справа (а), слева (б) и сверху (в)

Г о л о т и п в коллекции Палеонтологического института АН СССР, № 1453.

О п и с а н и е. Карапакс сравнительно высокий, его спинной край в профиль почти прямой, брюшной правильно округлый. Наибольшая его высота, измеренная на уровне заднего края челновидного поля, равна половине его длины и расположена не доходя до середины его длины. Карапакс сжатый с боков, как у *Eporoclytia* McCoy, но судить о степени сжатия невозможно из-за деформации образца. Вдоль спинной стороны, начиная от задней трети желудочной области и до заднего края карапакса, тянется слабо выраженный киль, прерванный поперечными бороздами. Перед ним, вероятно, имеются сходящиеся к роструму гребни, как у *Clytiopsis*, а также ланцетовидное гладкое поле, сохранившееся очень плохо. Задний край слабо выемчатый, параллельная ему бороздка отсутствует.

Цервикальная борозда глубокая и начинается не доходя до середины длины карапакса. Она направлена косо вперед под углом около 45° к продольной оси тела, но в своей нижней трети изгибается и опускается почти вертикально вниз. Постцервикальная борозда мельче, но не уже цервикальной, прямая. Она наклонена вперед под несколько большим углом, чем цервикальная. В нижней ее части, перед ее впадением в гепатикальную бо-

розду, глубина ее резко уменьшается. Бранхио-кардиальная борозда несколько мельче и уже постцервикальной, начинается на середине расстояния между цервикальной бороздой и задним краем карапакса и проходит параллельно постцервикальной борозде, достигая заднего конца гепатикальной борозды.

Челновидное поле (Kahnförmige Seitenstück немецких авторов) обширное, выпуклое. Наибольшая его ширина приходится на его заднюю часть и здесь составляет немногим менее половины всей высоты карапакса. Гепатикальная и антеннальная борозды проходят параллельно продольной оси тела, несколько изгибаясь вверх в точке соприкосновения, т. е. в месте впадения цервикальной борозды. Постепенно суживаясь, челновидное поле далеко заходит вперед за цервикальную борозду, так что большая его часть оказывается перед нею. Весь карапакс равномерно покрыт очень низкими и довольно редкими бугорками; промежутки между ними имеют вид широких, но мелких морщин. Только борозды лишены такой скульптуры и имеют гладкую поверхность.

Измерения. Длина сохранившейся части карапакса (от заднего края, приблизительно до основания рострума) 62 мм, наибольшая высота карапакса (от начала цервикальной борозды до задне-нижнего угла челновидного поля) 37 мм, наибольшая высота челновидного поля (на том же уровне) 17 мм, расстояние вдоль спинной стороны от заднего края до цервикальной борозды 36 мм.

Замечания. Фауна Decapoda триаса бедна видами и представлена 5 разнородными надсемействами: Penaeidea, Eryonidea, Glypheidea, Pemphiceidea и Nephropsidea^(9,11). Расположение борозд изученного карапакса позволяет уверенно относить его обладателя к последнему надсемейству, несмотря на отсутствие столь характерных для Nephropsidea конечностей.

Бойрлен^(3,4) выделил разнородную Nephropsidea группу Paranephropsidea, включающую наиболее древние и примитивные сем. Erymidae и Stenochiridae, но впоследствии Глесснер⁽¹⁶⁾ описал род Platychela, представляющий собой промежуточное звено между Paranephropsidea и Nephropsidea, что позволяет не считать первых самостоятельной ветвью и объединить оба надсемейства в одно, как это и делают некоторые авторы⁽⁸⁾.

Наличие трех приблизительно параллельных поперечных борозд и боковых челновидных полей на изученном карапаксе с несомненностью указывает на принадлежность Protoclytiopsis к сем. Erymidae. К нему относятся триасовые роды Clytiopsis, Pseudopemphix, Clytiella и Platychela, юрские роды Clytia, Eryma и Erymastacus, из которых второй существовал и в меловое время, и меловой род Enopoclytia.

От всех этих родов Protoclytiopsis отличается по строению карапакса сильным развитием постцервикальной борозды, достигающей гепатикальной борозды и почти не уступающей по глубине цервикальной борозде. Вторым отличием нового рода от всех, известных ранее, можно считать относительно крупные размеры челновидного поля. Кроме того, у Protoclytiopsis по

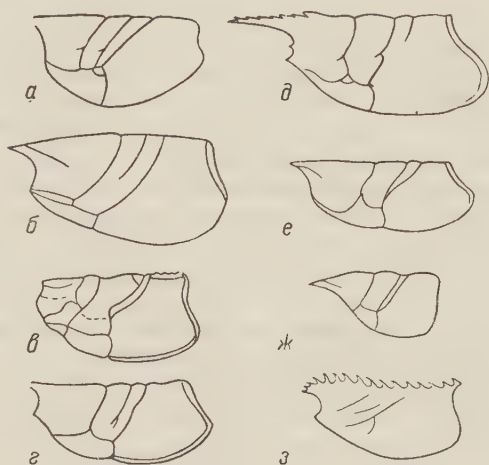


Рис. 2. Схема строения карапакса основных родов сем. Erymidae. а — Protoclytiopsis, б — Clytiopsis, в — Pseudopemphix, г — Eryma, д — Enopoclytia, е — Clytia, ж — Erymastacus, з — Clytilla. а — orig., б—г, е, ж — по Бойрлену⁽⁴⁾, д — по Мертину⁽⁵⁾, з — по Глесснеру⁽⁸⁾

сравнению с остальными родами Erymidae, за исключением Eporoclytia, карапакс, вероятно, сильнее сжат с боков, но судить о степени этого сжатия из-за деформации образца не представляется возможным.

Из всех родов сем. Erymidae по расчленению карапакса Protoclytiopsis может считаться самым примитивным, что соответствует его наибольшей древности (рис. 2). Все три поперечные борозды его карапакса развиты приблизительно в одинаковой степени, проходят почти параллельно друг другу и достигают гепатикальной борозды. У Clytiopsis этот параллелизм сохраняется, но борозды из прямых становятся дугообразными, а постцервикальная борозда укорачивается. У другого нижнетриасового рода — Pseudopemphix — постцервикальная и бранхио-кардиальная борозды сближены между собой и сливаются в нижней части. То же наблюдается у значительно более специализированных юрских Clytia и Erymastacus. У верхнетриасового рода Platychela редуцирована верхняя часть постцервикальной борозды⁽⁶⁾. Расположение борозд на карапаксе Clytiella не вполне ясно. В пределах обширного рода Егута редукция постцервикальной борозды осуществляется разными способами: у одних видов исчезает нижняя часть борозды, как у Clytiopsis⁽⁴⁾, у других — верхняя⁽¹²⁾, наконец, у третьих эта борозда сливается с бранхио-кардиальной, как у Pseudopemphix и др.⁽⁸⁾. У наиболее молодого рода Епоросклия редукции подвергается не постцервикальная, и бранхио-кардиальная борозда, и, согласно Мертину⁽⁸⁾, именно постцервикальная борозда сохраняется у современных речных раков (у которых она сливается с антеннальной) и омаров. Таким образом, от примитивных форм вроде Protoclytiopsis идут две линии редукции поперечных борозд: у одной линии, ведущей через Епоросклия к современным речным ракам и омарам, наблюдается редукция бранхио-кардиальной борозды, а у другой линии, затухающей в мелу в лице последних представителей Егута, — редукция постцервикальной борозды.

Вывод, сделанный в результате находки Л. Д. Мирошникова существование десятиногих ракообразных в пермское время не представляется неожиданным. Из триасовых отложений известен 21 вид этого отряда из Европы⁽⁹⁾ и 2 вида из Северной Америки⁽¹¹⁾; кроме того, один вид описан из пермо-триаса Мадагаскара⁽¹⁰⁾. Ван Стрелен⁽¹¹⁾ справедливо отметил, что разнообразие и широкое распространение триасовых десятиногих свидетельствует об их древности. Поскольку пермский Protoclytiopsis, будучи типичным представителем Nephropsidea, не имеет никаких общих признаков с другими группами отряда, следует предполагать, что примитивные генерализованные десятиногие ракообразные существовали в гораздо более отдаленные от нас времена. Эльдт⁽⁷⁾ уверенно относит к этому отряду членистоногое сомнительного систематического положения — Waptia fieldensis Walkott, приписывая, таким образом, десятиногим ракообразным кембрийский возраст.

Все триасовые десятиногие ракообразные были морскими обитателями; пермский Protoclytiopsis жил в пресной воде. По всей вероятности, одновременно с ним существовали и морские Decapoda, но о них нам пока ничего не известно.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Э. Беккер-Мигдисова, ДАН, **105**, № 5 (1955). ² Я. А. Бирштейн, Бюлл. МОИП, отд. геол., **31**, № 1 (1956). ³ Л. Д. Мирошников, Тр. н-иссл. инст. геол. Арктики, **89** (1956). ⁴ K. Beurlen, Palaeontographica, **70** (1928). ⁵ K. Beurlen, M. F. Glaessner, Zool. Jahrb., Abt. Syst., **60** (1930). ⁶ M. F. Glaessner, Jahrb. Geol. Bundesanst., **81**, H. 3/4 (1931). ⁷ J. H. Eldredge, Bull. Soc. Sci. Nat. Tunisie, **6**, № 1—4 (1953). ⁸ H. Mertin, Nova Acta Leopoldina, **10**, № 68 (1941). ⁹ V. van Straelen, Bull. Cl. Sci. Acad. R. Belg., 5 sér., **14** (1928). ¹⁰ V. van Straelen, Bull. Mus. R. Hist. Nat. Belg., **10**, № 15 (1933). ¹¹ V. van Straelen, ibid., **12**, № 29 (1936). ¹² V. van Straelen, ibid., **12**, № 45 (1936).

К. В. МИКЛУХО-МАКЛАЙ

О ФИЛОГЕНИИ И СТРАТИГРАФИЧЕСКОМ ЗНАЧЕНИИ ПАЛЕОЗОЙСКИХ ЛАГЕНИД

(Представлено академиком С. И. Мироновым 16 V 1958)

При разработке биостратиграфических схем палеозоя в последние четверть века широко использовались данные изучения распространения фораминифер, и в первую очередь фузулинид. Значение лагенид для стратиграфии указанных отложений до последнего времени оставалось недостаточно выясненным. Чтобы оценить их с этой точки зрения и иметь возможность более широко применять при стратиграфических исследованиях, очень важно воссоздать общую картину эволюции этого отряда и выяснить филогенетические связи между отдельными его группами. В настоящее время филогения *Lagenida* разработана еще очень слабо. Нельзя согласиться со схемами, имеющимися в сводках Кешмэна ⁽¹⁴⁾ и Геллоуэя ⁽¹⁶⁾, которые построены на основании изучения современных и мезозойских лагенид, без знания морфологии предковых палеозойских форм, без учета их стратиграфического распространения. Отдельные частные вопросы происхождения лагенид рассматривались также и некоторыми другими исследователями ^(5, 10, 13, 17).

Проведенное за последние годы автором изучение казанских лагунид Русской платформы и специальное исследование промежуточных форм между отдельными родами, позволило прийти к определенным выводам относительно происхождения ряда позднелермских и раннемезозойских родов (*Rectoglandulina*, *Pseudonodosaria*, *Lingulina*, *Tristix* и др.).

Результаты этого исследования, а также анализ данных, полученных при изучении палеозойских лагенид другими исследователями (1-4, 6-8, 11) позволяют в настоящее время предложить нижеследующую филогенетическую схему (рис. 1) для этих фораминифер в пределах Сибирской зоогео-

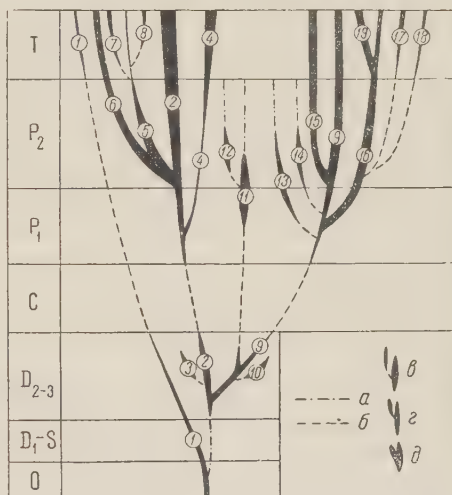


Рис. 1. Схема генетического развития палеозойских лагенид в Сибирской зоогеографической области. 1 — *Lagena*, 2 — *Nodosaria*, 3 — *Multiseptida*, 4 — *Dentalina*, 5 — *Rectoglandulina*, 6 — *Pseudonodosaria*, 7 — *Pandoglandulina*, 8 — *Involutaria*, 9 — *Lingulonodosaria*, 10 — *Fronidolina*, 11 — *Geinitzina*, 12 — *Pseudotristix*, 13 — *Pachyphloia*, 14 — *Lingulinella*, 15 — *Lingulina*, 16 — *Spandolina*, 17 — *Tristix*, 18 — *Quadratina*, 19 — *Fronidularia*. а — предполагаемое распространение родов; б — виды малочисленные; в — переходные формы между родами не известны; г — переходные формы между родами редки; д — переходных форм между родами много.

графической области (⁹). При построении этой схемы учтены имеющиеся сведения относительно распространения представителей этого семейства во всем палеозое.

Предковыми формами лагенид были, надо полагать, однокамерные лагеноподобные представители этого отряда (*Lagena*? Walker and Jacob, 1798), которые встречаются уже в ордовике и силуре (³, ¹², ¹⁵). Не вполне ясно, когда эти формы дали начало более сложным многокамерным раковинам. Существует предположение (³, ¹², ¹⁵), что первые *Nodosaria* (?) появились уже с ордовика, но заведомо известны представители рода *Nodosaria* Lamarck, 1812 лишь со среднего девона.

Развитие нодозарий шло в двух направлениях: *Nodosaria* → *Pseudonodosaria* и *Nodosaria* → *Frondicularia*. Первый ряд характеризуется развитием форм, имеющих круглое поперечное сечение, второй — овальное, утолщенное, трех- и четырехгранное. В верхнем девоне от нодозарий отделились мультисептиды (*Multiseptida* Вукова, 1952), обладающие своеобразными раковинами с вертикальными перегородками. Промежуточные формы между нодозариями и мультисептидами пока не обнаружены, и можно полагать, что переход от нодозарий к мультисептидам был резкий. Особенности специализации этих форм обусловили, по-видимому, небольшое географическое их распространение, и изменившиеся в конце девона условия привели к их вымиранию. В середине раннепермской эпохи от нодозарий произошли формы, относимые обычно к *Dentalina* Orbigny, 1826, с согнутыми раковинами, имеющими смещенное устье и иногда несколько скошенные швы. В пермских отложениях представители этого рода имеют весьма неустойчивые признаки и образуют все переходы к нодозариям. Родовые признаки денталин становятся устойчивыми лишь в мезозое.

В казанское время среди нодозарий появляются формы с сильно объемлющими камерами, и дальнейшее развитие их в этом направлении приводит к появлению нового рода — *Rectoglandulina* Loeblich et Tappan, 1955. По-видимому, несколько позднее от ректогландулин обособляются *Pseudonodosaria* Boomgart, 1949, которые в начальной стадии развивались по типу ректогландулин, а в последней — нодозарий. Это пример возврата признаков предковых форм в последние стадии роста. В ходе последующей эволюции, уже в триасе, ректогландулины дали начало двум новым родам — *Pandoglandulina* Loeblich et Tappan, 1955 и *Involutaria* Gerke, 1955.

Развитие в филогенетическом ряду *Nodosaria* → *Frondicularia* началось в среднем девоне, когда от нодозарий обособился близко родственный род *Lingulonodosaria* Silvestri, 1903, отличающийся от предковых форм уплощенными раковинами. Наличие во франских отложениях большого числа переходных форм между типичными *Nodosaria* и *Lingulonodosaria* (⁷) с несомненностью свидетельствует об их родстве.

В позднем девоне от лингулонодозарий отделились фрондилины (*Frondilina* Вукова, 1952). В данном случае изменение лингулонодозарий пошло в направлении образования еще более уплощенных раковин с низкими шеврообразными камерами. Фрондилины относятся к слепой ветви развития, и немного раньше конца девона они полностью вымерли.

Во франском веке от лингулонодозарий начали обособляться гейнитцины (*Geinitzina* Spandel, 1901), отличающиеся от лингулонодозарий продольными желобами вдоль широких боковых сторон и обычно небольшой депрессией в устьевой области. Следует отметить, что эти древние гейнитцины очень близки к лингулонодозариям и нередко, благодаря большому количеству промежуточных форм, плохо разграничиваются. Об этом свидетельствуют описания и изображения гейнитцин, приведенные в работах О. А. Липиной (⁷) и Е. В. Быковой (¹).

Начиная с перми наблюдается значительная дивергенция и максимум ее приходится на казанский век. В середине пермского периода от гейнитцин вероятно произошли псевдотристиксы (*Pseudotristix* К. М. MacLay, 1955), характеризующиеся своеобразными одноосными раковинами, об-

адающими трехлучевой симметрией. Гейнитцины были явно консервативной группой, так как на протяжении всего длительного периода их развития они новых родов (кроме *Pseudotrictix*) не дали. Они вымерли на рубеже палеозоя и мезозоя.

В кунгурский век с лингулонодозарий произошли шпанделины (*Spanelina* Cushman et Waters, 1928), имеющие значительное морфологическое сходство с фрondiлинами. Происхождение шпанделин от лингулонодозарий не может вызвать сомнения, так как оба рода связаны переходными формами. Представители рода *Spanelina* продолжали существовать в триасе и, вероятно, юре. Развитие шпанделин шло в направлении образования широко-листоватых сильно уплощенных раковин с значительно объемлющими боков шевронообразными камерами, и в триасе эта группа форм дала начало роду *Fronicularia* DeFrance, 1824. Примерно одновременно со шпанделинами появились пахифлои (*Pachyphloia* Lange, 1925), происшедшие, судя по большому сходству, вероятно также от лингулонодозарий. Несколько позднее от лингулонодозарий обособились лингулинееллы (*Lingulinella* Jerke, 1952), которые по сравнению со своими предками приобрели некоторые существенные новые признаки — изогнутую раковину и смещенное устье. Перешли ли они границу перми, пока не известно.

В начале казанского века в эволюционном ряду *Nodosaria* → *Fronicularia* несколько усилилось видо- и родообразование. От нодозарий выделились формы с сильно объемлющими камерами, относящиеся к роду *Lingulina* Orbigny, 1826, от шпанделин — представители рода *Trictix* Macadryen, 1941, отличающиеся своеобразными трехгранными раковинами. Между этими родами имеется довольно значительное количество переходных форм. Тристиксы видимо были родоначальными формами квадратины (*Quadratinata* Darn., 1946). Дальнейшее развитие тристиксы и квадратины олучили в мезозое, где они становятся значительно более разнообразными многочисленными.

Следует особо отметить, что вопрос о происхождении спирально-свернутых лагенид остается пока не решенным. Возможно они произошли от спиральных форм типа *Nanicella*, возможно от лагенид с навиванием камер о винтовой оси.

Рассмотрение эволюции лагенид показывает, что развитие их шло от одокамерных форм к многокамерным, от круглых в поперечном сечении к уплощенным, трехгранным, квадратным. Изменение морфологии раковин общем шло в направлении постепенного усложнения, что вело, очевидно, к увеличению прочности раковин (образование многослойных стенок, увеличение степени охвата ранних камер поздними, появление скульптурированных раковин, усложнение устьевых аппаратов и т. д.). Наименьшего изменения в ходе эволюции, видимо, претерпела микроструктура стенки. У палеозойских родов лагенид стенка отчетливо стекловато-лучистая (иногда вторично-зернистая) с темным зернистым внутренним слоем. Некоторые исследователи⁴⁾ считают темный слой результатом вторичного образования или следствием оптического эффекта. Вопрос этот требует еще дальнейшего изучения.

Стратиграфическое распространение лагенид в палеозое позволяет заключить, что было четыре этапа их развития: первый — от ордовика до середины девона, когда существовали примитивные представители этого ряда, принадлежащие роду *Lagena*, и, возможно, первые *Nodosaria*. Второй этап соответствовал во времени второй половине девонского периода характеризовался сравнительно интенсивным видо- и родообразованием. Это время появились роды *Lingulonodosaria*, *Fronilina*, *Geinitzina* и *Mul-septida*. Третий этап развития лагенид приблизительно совпадал с каменноугольным периодом. Для него было характерным резкое сокращение количества *Lagenidae* и сохранение только наиболее примитивных форм (*Lagena*, *Nodosaria*, *Lingulonodosaria*, *Geinitzina*). Четвертый этап начался с сакмарского века, когда резко увеличилось разнообразие и количество лагенид, принадлежащих родам, известным с предшествующего времени, что в даль-

нейшем привело к значительной дивергенции лагенид и появлению новых родов: *Dentalina*, *Spandelina*, *Pachyphloia*, а с начала позднепермской эпохи — *Rectoglandulina*, *Pseudonodosaria*, *Tristix*, *Quadratina*, *Pseudotristix*, *Lin-gulina*.

На границе палеозоя и мезозоя среди лагенид произошли довольно существенные изменения. Появился ряд новых родов, при этом большинство известных с перми родов продолжало развиваться. Расцвет лагенид приходится на юрский период.

Приведенные данные по филогении лагенид и их стратиграфическому распространению, как видно, свидетельствуют о том, что названную группу фораминифер можно вполне использовать для целей биостратиграфического расчленения палеозойских отложений на территории СССР в широком интервале от девона до перми. Это особенно существенно, если учесть, что на больших территориях в отложениях различного возраста среди фораминифер преобладающими являются лагениды.

Всесоюзный геологический институт

Поступило
15 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Быкова, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 60, Сборн. Микрофауна СССР, 5, 5 (1952). ² Е. В. Быкова, Е. Н. Полнова, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 87 (1955). ³ Е. В. Быкова, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 98, Сборн. Микрофауна СССР, VIII, 6 (1956). ⁴ А. А. Герке, Тр. Научно-иссл. инст. геол. Арктики, 28 (1952). ⁵ В. А. Догель, Общая протистология, 1951. ⁶ О. А. Липина, Тр. ИГН, АН СССР, в. 105, геол. сер. (1949). ⁷ О. А. Липина, Тр. ИГН АН СССР, в. 119, геол. сер. (1950). ⁸ А. Д. Миклухо-Маклай, Матер. геол. полезн. ископ. Сев.-Вост. СССР, № 3 (1948). ⁹ А. Д. Миклухо-Маклай, Уч. зап. ЛГУ, геол. сер., в. 6, № 189 (1955). ¹⁰ А. В. Фурсенко, Вестн. ЛГУ, № 2 (1950). ¹¹ В. А. Чердынцев, Тр. Общ. естествоисп. Казанск. унив., 46, в. 5 (1914). ¹² H. Brady, Geol. Mag., 5 (1888). ¹³ F. Chapman, W. Howchin, W. Parr, Proc. Roy. Soc. Vict., 47 (1934). ¹⁴ J. Cushman, Foraminifera, their Classification and Economic Use, 1948. ¹⁵ C. Ehrenberg, Monatsber. Preuss. Akad. Wiss., Berlin, 1859. ¹⁶ J. Galloway, A manual of Foraminifera, 1933. ¹⁷ W. Parr, Proc. Roy. Soc. Vict., 58 (1947).

В. Г. ОЧЕВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ФАУНЕ ТРИАСОВЫХ ПОЗВОНОЧНЫХ ОРЕНБУРГСКОГО ПРИУРАЛЬЯ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 12 V 1958)

В триасовых отложениях Оренбургского Приуралья выделяются снизу вверх следующие свиты: бузулукская, донгузская (ветлужский ярус нижнего триаса), юшатырская (верхи среднего — низы верхнего триаса) и букобайская (верхний триас). Из бузулукской свиты известны лишь редкие находки филлопод, и граница перми и триаса в этом районе фактически почти не обоснована. Возраст донгузской свиты обоснован позвоночными, как весьма высокие горизонты нижнего триаса. Возраст юшатырской свиты устанавливается предположительно на основании литологического сходства с соответствующими отложениями в Башкирии и по общему характеру остатков позвоночных, однако до сих пор оставшихся неизученными ⁽¹⁾. Букобайская свита охарактеризована флорой. Таким образом, более всего нуждаются в фаунистическом обосновании стратиграфических границ бузулукская свита (в связи с уточнением границы перми и триаса) и юшатырская свита (в связи с уточнением длительности среднетриасового перерыва).

Для стратиграфической детализации континентальных триасовых отложений основную роль играют позвоночные. До сих пор в Оренбургском Приуралье было известно лишь два местонахождения триасовых наземных позвоночных: на р. Донгуз в донгузской свите и на р. Букобай в юшатырской свите ⁽¹⁾. В течение 1955—1957 гг. работами автора (совместно с В. А. Гавриновым) был обнаружен ряд новых местонахождений триасовых позвоночных, находки которых имеют как стратиграфическое, так и палеогеографическое значение.

В верховьях оврага Блюменталь у пос. Блюменталь Буртинского района Оренбургской обл. в буровато-коричневых конгломератовых песчаниках, выходящих в тальвеге оврага, наряду с многочисленными разрозненными обломками костей найден череп триасового лабиринтодонта. Ранее эти отложения относились к татарскому ярусу верхней перми.

В этом же районе в овраге Кызыл-Сай у дер. Андреевки в разрезе бузулукской свиты нами был обнаружен ряд костеносных точек, из которых две, наиболее крупные, были нами раскопаны в 1956—57 г. Первая точка расположена в левой стенке оврага, в 1 км выше дер. Андреевки, и приурочена к пачке грубозернистого косослоистого песка, очевидно, представляющего собой русловой или дельтовый аллювий. Здесь обнаружены фрагменты и целые кости лабиринтодонтов, псевдозухий, протерозавров, зубы териодонтов, двоякодышащих рыб и многочисленные чешуи рыб. К этой же точке приурочена находка проколофонов. Если вышеупомянутое местонахождение по своим тафономическим особенностям в общем типично для местонахождений V зоны (бендозуховой), то вторая точка, расположенная примерно в 20 м выше по разрезу, представляет собой совершенно иной тип захоронения, не характерный для V зоны, и в ней обнаружен скелет очень крупной псевдозухии.

В красных глинах донгузской свиты, обнажающихся в правом берегу р. Бердянки в 0,5 км ниже дер. Ново-Александровка Соль-Илецкого района Оренбургской обл., нами обнаружен скелет дицинодонта. Кроме того, проведены новые сборы костного материала из упоминавшегося выше бужбайского местонахождения в юшатырской свите, открытого в 1948 г. Б. П. Вьюшковым.

Ряд вновь найденных остатков позвоночных принадлежит новым формам, выделен новый род и три новых вида. Ниже приводится описание этих форм.

Отряд TEMNOSPONDYLI

Надсем. CAPITOSAUROIDEA Romer, 1947

Сем. BENTHOSUCHIDAE Efremov, 1929

Род *Parabenthosuchus* gen. nov.

Рис. 1

Местонахождение. Овраг Блюменталь, Буртинский район, Оренбургской обл., Т¹₁, ветлужский ярус, низы V зоны.

Тип рода. *P. uralensis* sp. nov.

Диагноз. Лабиринтодонт с черепом длиной около 30 см. Череп по форме близок к черепам наиболее узкомордых бентозухов. Орбиты отнесены назад. Передние небные отверстия разделены узкой костной перегородкой. По два крупных клыка на сошниках впереди хоан и на небных костях позади хоан. Имеется по три зуба постфенестрального ряда на каждом сошнике, расположенных вдоль медиальной линии. Длина задних отростков сошников, как у *Benthosuchus*. Небные ветви птеригоидов короткие и на очень узком участке контактируют с *palatinum*. Квадратные ветви птеригоидов короткие. Птеригоидные фланги отогнуты вентрально. На теле и небных ветвях птеригоидов наблюдается шагреня. Форма *corpus para-*

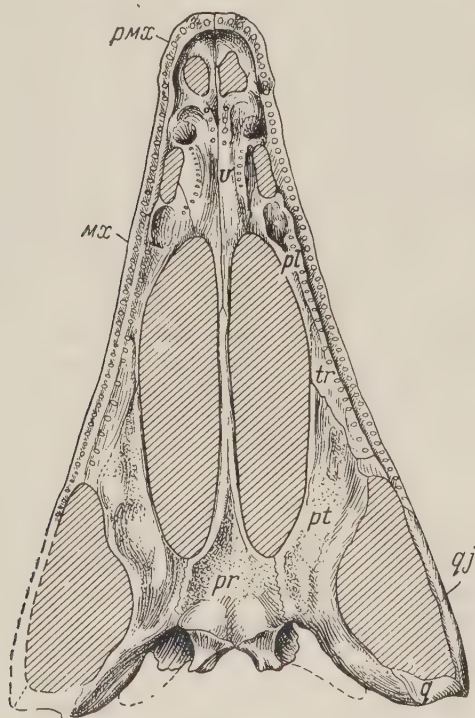


Рис. 1. Череп *Parabenthosuchus uralensis* gen. et sp. nov. Небная сторона (1/3 nat. вел.) *pr* — *parosphenoidium*, *pt* — *pterygoideum*, *tr* — *transversum*, *pl* — *palatinum*, *v* — *vomer*, *mx* — *maxillaria*, *pmx* — *premaxillaria*, *q* — *quadratum*, *qj* — *quadratojugale*

sphenoides как у *Benthosuchus*. *Crista muscularis* на нем соединяются на медиальной линии. *Processus cultriformis* тонкий. Затылок довольно низкий. *Foramen magnum* трапецевидной формы. Окно для верхнечелюстной кости крупное. Строение мозговой коробки напоминает таковое у капитозавра, но отличается более сильным окостенением *basioccipitale* и *paroccipitale*. *Epipterygoideum* имеет хорошо развитый широкий восходящий отросток, но *processus paroticus* не развит. *Sphenethmoideum* сильно окостеневший.

Новый род очень сходен с *Benthosuchus* Efr. (2), но отличается более сильным окостенением мозговой коробки, что является архаическим при

знаком, и некоторыми деталями в строении неба: иным характером постфенестрального ряда зубов, несколько более узкими небными костями, более сильно отогнутыми вентрально птеригонидными флангами и пр. Он вполне может быть предковым для *Benthosuchus*.

Общие замечания. Среди *Benthosuchidae* намечается группа очень близких узкомордых родов (*Benthosuchus*, *Parabenthosuchus*, *Thoosuchus*), являющихся бентонными рыбадыдными формами, которых следует выделить в подсем. *Benthosuchinae* subfam. nov. *Wetlugosaurus* — более сухопутная и менее специализированная форма, давшая начало сем. *Capitosauridae*, и близкий к ней род *Volgosuchus* ⁽³⁾ следует выделить в подсем. *Wetlugosaurinae* subfam. nov.

Parabenthosuchus uralensis sp. nov.

Рис. 1

Голотип. СГУ, 104/1, череп с разрушенной крышей, но сохранившимися отпечатками глазниц и ноздрей на породе. Видовой диагноз совпадает с родовым.

Степень окостенения мозговой коробки в *Parabenthosuchus uralensis* несколько большая, чем у *Wetlugosaurus angustifrons* Rjab. В этом отношении он близок к южноафриканским нижнетриасовым родам (*Uralocentron*, *Lydekkerina*), но отличается сильной специализацией передней части черепа. Поэтому *Parabenthosuchus uralensis*, несомненно, должен быть включен в сем. *Benthosuchidae*, заключающее наиболее прогрессивных неорихитомов. *Parabenthosuchus uralensis*, более прогрессивный, чем вышеупомянутые нижнетриасовые южноафриканские лабиринтодонты, определенно указывает на триасовый возраст вмещающих пород.

Сем. *MASTODONSAURIDAE* Watson, 1919

Род *Mastodonsaurus* Jaeger, 1884

Mastodonsaurus maximus sp. nov.

Рис. 2

Местонахождение. Река Букобай. Соль-Илецкий район Оренбургской обл. Юшатырская свита (T_{2+3}). VII зона.

Голотип. ПИН 525/1, задний конец левой ветви нижней челюсти* (рис. 2), боковая затылочная кость, два позвонка.

Диагноз. Стегоцефал с черепом до 130—140 см длиной. Нижняя челюсть в области сочленовной впадины более выпукла с медиальной, чем с латеральной стороны. Ширина сильно вогнутой суставной впадины 10—12 см, длина 5—6 см. Задняя стенка суставной впадины круто расположена, высокая в области посткондилоидного отростка и постепенно понижается в медиальном направлении. Ретроартикулярный отросток слегка отклонен в медиальном направлении. Его длина 14—16 см. Дорсальная поверхность ретроартикулярного отростка несет глубокую корытообразную яму для депрессорных мышц. Затылочные мыщелки овальной формы, сильно выпуклы. Их максимальный диаметр 4,5 см. Позвонки очень сходны с таковыми *Mastodonsaurus giganteus* Fraas.

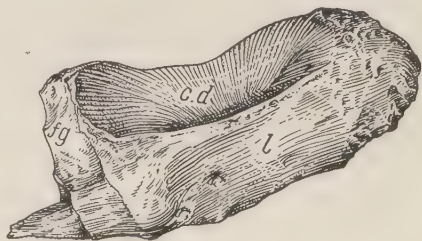


Рис. 2. Фрагмент нижней челюсти *Mastodonsaurus maximus* sp. nov. ($\frac{2}{5}$ nat. вел.). *fg* — сочленовная поверхность, *l* — латеральная стенка ретроартикулярного отростка, *c. d* — яма для депрессорных мышц

* Этот фрагмент был описан как *Mastodonsaurus* sp. в статье автора «К вопросу о сопоставлении средне-, верхнетриасовых отложений Чкаловского и Башкирского Приуралья» (в печати в Докладах высшей школы).

Среди всех ранее известных видов мастодонзавров новый вид выделяется наибольшими размерами. По своему строению он ближе всего к *M. giganteus* Fraas⁽⁶⁾, но отличается присутствием глубокой впадины на дорсальной поверхности ретроартикулярного отростка.

Близость *M. maximus* к *M. giganteus* Fraas позволяет оценить отложения, в которых обнаружен *M. maximus*, как верхи среднего — низы верхнего триаса.

Отряд COTYLOSAURIA

Сем. PROCOLOPHONIDAE Cope, 1889

Род *Tichvinskia* Tshud. et Vjush., 1956

Рис. 3

Местонахождение. Овраг Кызыл-Сай у дер. Андреевка. Буртинский район Оренбургской обл. Т₁, ветлужский ярус, верхи V зоны.

Голотип. СГУ 104/2, два фрагмента нижней челюсти, по которым реставрируется передняя часть нижней челюсти вплоть до короноида (рис. 3). Дополнительный материал: два обломка нижней челюсти.



Рис. 3. Нижняя челюсть *Tichvinskia burtensis* sp. nov. 2 ×

Диагноз. Довольно тонкая нижняя челюсть. Угол между челюстями около 80°. 1—4-й зубы тонкие, конические, отклонены вперед. Передний наиболее крупный. 5—7-й зубы поперечно расширены, двухвершинковые, 6-й и 7-й наиболее крупные. 9-й зуб мелкий конический.

Новый вид близок к *T. vjatkensis* Tshud. et Vjush.⁽⁴⁾, известному из Т₁ бассейна р. Вятки, и *T. jugensis* Tshud. et Vjush.⁽⁵⁾, известному из Т₁

бассейна р. Юг, но обладает вполне определенными отличиями. от *T. vjatkensis* новый вид отличается количеством двухвершинковых зубов и крупными размерами переднего зуба, а от *T. jugensis* несколько меньшими общими размерами и иным характером дифференциации зубов. Гораздо более, чем от предыдущих видов, новый вид отличается от *T. enigmatica* Tshud. et Vjush.⁽⁴⁾, известной с Донской Луки и характеризующейся массивностью передних зубов.

Общие замечания. Выявляется поразительное однообразие фауны проколофонов в нижнем триасе на востоке Европейской части СССР: один и тот же род *Tichvinskia* распространен как в северных (бассейн р. Юг), так и в южных (бассейн р. Буртя) районах, будучи представлен близкими видами. Более резкое отличие *T. enigmatica*, возможно, связано с палеогеографическими причинами, а может быть, и с возрастными, ибо точное местонахождение этой формы неизвестно.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
9 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Вьюшков, Бюлл. МОИП, 24, 2 (1949). ² А. П. Быстров, И. А. Ефремов, Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, 10, 1 (1940). ³ И. А. Ефремов, там же, 2 (1940). ⁴ П. К. Чудинов, Б. П. Вьюшков, ДАН, 108, № 3 (1956). ⁵ Б. П. Вьюшков, П. К. Чудинов, ДАН, 110, № 1 (1956). ⁶ E. Fraas, Paleontographica, 36 (1887).

В. Е. РУЖЕНЦЕВ

О НАХОЖДЕНИИ НА ЮЖНОМ УРАЛЕ РОДА *DELEPINOCERAS* (ОТРЯД ГОНИАТИТОВ)

(Представлено академиком Н. М. Страховым 10 V 1958)

Первый экземпляр, представляющий род *Delepinoceras* был найден Бресном⁽²⁾ в Пиренеях, к западу от Гаварни; Он, которому образец был передан для определения, отнес его к роду *Dimorphoceras*, не указав видовой принадлежности. Затем два неполных экземпляра были найдены на Алжиро-арокканской границе, в районе Хаси-Дьяб. Делепин описал их в качестве нового вида *Dimorphoceras thalassoide* Del.⁽³⁾, к которому причислил и пиренейский образец. Автор особо отметил при этом, что по очертанию лопастной линии новый вид отличается от всех других представителей *Dimorphoceras* и может считаться предшественником пермского рода *Thalassoceras*. Эта идея Делепина отражена в видовом названии.

Миллер и Фёрниш⁽⁴⁾, учитывая резкое отличие *D. thalassoide* от типичных представителей сем. *Dimorphoceratidae*, установили новый род *Delepinoceras*. При этом авторы писали, что последний, может быть, ближе к талассоцератидам, чем к диморфоцератидам. Эта точка зрения нашла окончательное выражение в «Treatise»⁽⁵⁾, где род *Delepinoceras* описан в составе сем. *Thalassoceratidae*.

Не может быть никакого сомнения в том, что *Delepinoceras* представляет особый род, однако он не принадлежит ни к диморфоцератидам, ни к талассоцератидам. Основным признаком этого рода — своеобразная лопастная линия, которая в дальнейшем будет подробно охарактеризована; она резко отличается от лопастных линий всех диморфоцератид и талассоцератид. Представители сем. *Dimorphoceratidae* ветви вентральной лопасти перично двузубчатые с возможными последующими усложнениями, у *Delepinoceras* они трехзубчатые. К этому можно добавить, что наружная боковая лопасть в каждой группе развивается абсолютно различно. Очевидно, вопрос о принадлежности рассматриваемого рода к сем. *Dimorphoceratidae* падает, хотя стратиграфических противоречий на этом пути не встретилось бы. Первоначальные выводы Ога и Делепина, основанные на весьма легких аналогиях, можно признать ошибочными.

Вместе с тем, никак нельзя согласиться с Миллером и Фёрнишем⁽⁵⁾, которые отнесли рассматриваемый род к сем. *Thalassoceratidae*, потому что такая группировка явно и грубо противоречит стратиграфическому принципу. Род *Delepinoceras* встречается только в нижнеамюрских отложениях, т. е. время его существования совпадает с самым началом среднекаменноугольной эпохи. Сем. *Thalassoceratidae* возникло в начале верхнекаменноугольной эпохи. По имеющимся данным, родоначальником семейства был род *Gleboceras*, найденный в жигулевском ярусе Южного Урала. У него ветви вентральной лопасти были очень узкие, ланцетовидные, а наружная боковая лопасть — более широкая, с мелкими зубчиками в основании. Возникает вопрос, как связать филогенетически роды *Delepinoceras* и *Gleboceras*, если между ними существовал временный разрыв, равный двум с половиной векам (верхнеамюрское, башкирское и московское время). Но

если бы мы даже преодолели это непреодолимое препятствие, то возник бы другой вопрос, как связать эти роды, если у первого лопастная линия сравнительно очень сложная, а у второго — гораздо более простая. Ставить все эти вопросы, вероятно, нет смысла, потому что *Delepinoceras* резко отличается от всех талассоцератид по очертанию наружной лопастной линии. У представителей сем. *Thalassoceratidae* наблюдается совершенно особый тип усложнения наружных лопастей, включая и умбональную, путем образования большого количества весьма неустойчивых по форме зубчиков. Ничего подобного у *Delepinoceras* нет. Поэтому вывод Миллера и Фёрниша тоже основанный на весьма далекой аналогии, в свою очередь, следует признать ошибочным.

Поскольку положение рассматриваемого рода в системе оставалось неопределенным, нам пришлось выделить новое семейство *Delepinoceratidae* (†). При построении общей системы палеозойских аммоидей оно было включено в состав большого надсем. *Dimorphocerataceae*, объединявшего девять семейств. В свете новых наблюдений, которые будут изложены дальше этот вопрос нуждается в дальнейшей ревизии.

Род *Delepinoceras* Miller et Furnish, 1954

Тип рода — *Dimorphoceras thalassoide* Delépine, 1937, стр. 83 табл. V, фиг. 6, 7, рис. (в тексте) 11—13. Нижний намюр северо-западной Африки.

Диагноз. Раковина толстодисковидная, инволютная, с маленьким умбо. Поверхность раковины покрыта тонкими поперечными струйками образующими вентро-латеральные выступы и вентральный синус. Всех лопастей восемь по формуле $(V_1 V_1)LU : ID$. Ветви вентральной лопасти широкие, трехзубчатые. Наружная боковая лопасть тоже трехзубчатая. Умбональная лопасть маленькая, воронкообразная.

Возраст. Нижний намюр.

Delepinoceras bressoni Ruzhencev, sp. nov.

Голотип — ПИН № 455/330*.

Форма (рис. 1 а — е). Раковина юных особей имеет субсферическую форму, так как образована весьма широкими, совершенно инволютными оборотами. В ходе индивидуального развития происходят значительные изменения: высота оборота возрастает, ширина уменьшается, диаметр умбо, хотя и очень медленно, увеличивается. В результате этих изменений раковина становится все более плоской. Во взрослом состоянии раковина толстодисковидная, сильно инволютная. Вентральная сторона не очень широкая, правильно выпуклая. Вентро-латеральный край не выражен. Боковая сторона широкая, уплощенная. Умбональный край отчетливый. Умбональная стенка не очень широкая, крутая. Умбо небольших размеров. Поперечное сечение оборота полуэллиптическое.

Размеры	Д	В	Ш	Ду	В/Д	Ш/Д	Ду/Д
№ 455/330	69,5	39,0	32,4	6,8	0,56	0,47	0,10
№ 455/331	46,0	26,0	23,0	3,3	0,57	0,50	0,07
№ 455/335	14,3	8,2	10,4	0,6	0,57	0,73	0,04
№ 455/336	11,5	6,3	8,7	0,5	0,55	0,76	0,04

Скульптура. Поверхность раковины юных особей имеет сетчатую скульптуру, образованную продольными и поперечными ребрышками. Последние образуют на вентральной и боковых сторонах очень слабые синусы, а в промежутке между ними такие же слабые выступы. В ходе ин-

* Вид назван в честь французского геолога А. Брессона, который нашел первый экземпляр, представляющий род *Delepinoceras*.



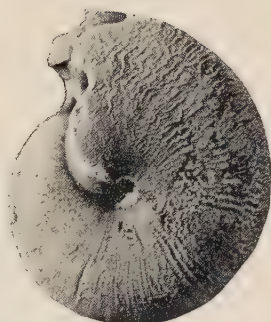
a



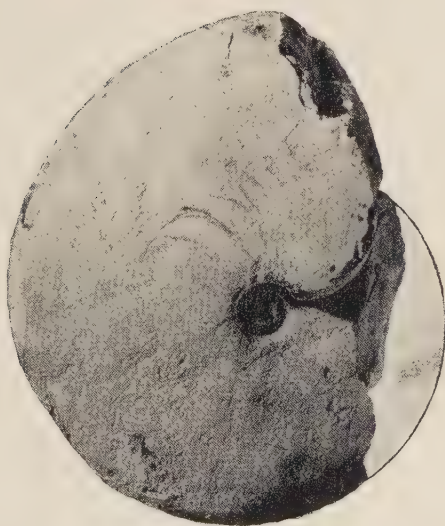
b



c



d



e



f

Рис. 1. *Delepiroceras bressoni* Ruzh., sp. nov.: a, б — юный экземпляр № 455/336 (3 ×); в, г — юный экземпляр № 455/335 (3 ×); на правом снимке хорошо виден морщинистый слой; д, е — голотип № 455/330 (натуральная величина); нижний намюр Актюбинской обл.

индивидуального развития продольные ребрышки ослабевают, а поперечные становятся более изогнутыми. Во взрослом состоянии сохраняются, по-видимому, только поперечные струйки, образующие значительный вентральный синус, ограниченный соответствующими вентро-латеральными выступами. На юных раковинах хорошо развиты пережимы, расположенные в количествах трех на один оборот; с возрастом они вскоре исчезают. Обычно хорошо выражен морщинистый слой.

Лопастная линия (рис. 2, а—е). Характерные особенности лопастной линии проявляются очень рано в онтогенезе. Даже при диаметре раковины около 8 мм (рис. 2, а) замечается угловатость лопастей, которая затем ведет к появлению зубцов. Ветви вентральной лопасти на этой стадии хотя и широкие, но все-таки несколько уже боковых лопастей. В ходе последующего развития нарастает трехзубчатость лопастей, ветви вентральной лопасти становятся все более широкими, разделяющее их седло — все более высоким. Во взрослом состоянии (рис. 2, д, е) лопастная линия весьма своеобразна. Вентральная лопасть состоит из двух очень широких ветвей, разделенных высоким, но узким срединным седлом, имеющим почти параллельные стороны. Эти ветви асимметрично-трехзубчатые; средний зубец очень длинный, клиновидный, внешний — более короткий, внутренний — самый короткий. Боковые зубцы обычно приотстоянные, но иногда, у вполне взрослых особей, становятся тупыми. Первое боковое седло довольно узкое, угловатое, с притупленной вершиной. Наружная боковая лопасть несколько уже ветвей вентральной лопасти, тоже трехзубчатая, асимметричная; средний зубец длинный, широкий, клиновидный, внешний — очень короткий, тупой, внутренний — развит еще более слабо. Второе боковое седло широкое и низкое. Умбональная лопасть очень маленькая, воронкообразная, с отростком.

С р а в н е н и е. Описанный вид очень близок к *Delepinoceras thalasoide* (Del.). К сожалению, последний вследствие фрагментарности материала охарактеризован настолько неполно, что детальное сравнение невозможно. В частности, для африканского вида не указаны даже относительные размеры, а лопастная линия зарисована небрежно и неточно. Можно указать все-таки, что по сравнению с ранее описанным видом у *D. bressoni* ветви вентральной лопасти, так же как и боковая лопасть, имеют более асимметричное очертание.

М е с т о н а х о ж д е н и е. 48 экземпляров найдены в Актюбинской обл., в бассейне р. Кии, по правому склону оврага Кызыл-Шин, 48 экземпляров — на границе Оренбургской обл. и Башкирской АССР, на правом берегу р. Урал, напротив дер. Кардаиловка. В обоих пунктах возраст вмещающих известняков — ниженамюрский. Судя по сопутствующим аммонитоидеям, *D. bressoni* распространен в слоях, залегающих непосредственно выше зоны *Dombarites tectus* Libr.

Из приведенного описания видно, что юные особи *D. bressoni* по общей форме раковины, характеру скульптуры, пережимов и другим особенностям необычайно близки к представителям рода *Goniatites*. Нельзя не обратить внимания и на тот факт, что первое боковое седло у взрослых особей

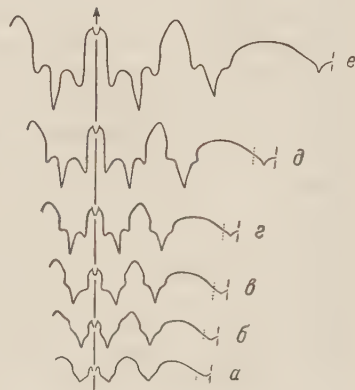


Рис. 2. Наружные лопастные линии *Delepinoceras bressoni* Ruzh., sp. nov.: а — экземпляр № 455/337 при $Ш = 6,2$ мм ($2,5 \times$); б — экземпляр № 455/334 при $Ш = 9,7$ мм ($1,5 \times$); в — экземпляр № 455/333 при $B = 10,5$ мм ($1,25 \times$); г — экземпляр № 455/332 при $B = 14,0$ мм и $Ш = 16,0$ мм (натуральная величина); д — экземпляр № 455/331 при $B = 23,0$ мм и $Ш = 21,5$ мм ($0,75 \times$); е — голотип № 455/330 при $B = 32,0$ мм и $Ш = 27,5$ мм ($0,75 \times$); нижний намур Актюбинской обл.

описанного вида имеет такое же очертание, как у *Goniatites*, только более притуплено в вершине. Все это говорит о том, что род *Delepinoceras* произошел от *Goniatites* и что, следовательно, сем. *Delepinoceratidae* необходимо включить в состав надсем. *Goniatitaceae*.

В начале среднекаменноугольной эпохи (намюрского века) в развитии гониатитов происходили важные изменения, которые привели к возникновению новых групп, гораздо более сложных по сравнению с визейскими предками. От наиболее характерного верхневизейского рода *Goniatites* в это время отделились три филогенетические ветви, представленные своими образными новыми родами. Это, во-первых, *Platygoniatites*, отражающий самую высокую стадию в развитии сем. *Goniatitidae*; по сравнению с предком у него была более плоская раковина и гораздо более широкие ветви вентральной лопасти. Это, во-вторых, *Delepinoceras*, заслуживающий возведения в ранг семейства; у него, наряду с уплощением раковины, произошло необычайное расширение вентральной лопасти, причем ветви последней, так же как и наружная боковая лопасть, стали резко трехзубчатыми. Это, в третьих, *Dombarites* — родоначальник сем. *Agathiceratidae*, представители которого развивались путем трехчленного деления наружной боковой лопасти (*Dombarites* → *Proshumardites* → *Agathiceras*). В этой системе род *Delepinoceras* находит, наконец, свое естественное положение

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
9 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Е. Руженцев, Бюлл. МОИП, отд. геол., **32** (2) (1957). ² A. Bresson, Bull. Serv. Carte Géol. France, **14**, № 93 (1903). ³ G. Delépine, N. Menchikov, Bull. Soc. Géol. France, **7** (1937). ⁴ A. K. Miller, W. M. Furnish, J. Paleontol., **28**, № 5 (1954). ⁵ A. K. Miller, W. M. Furnish, Paleozoic Ammonoidea, в кн. Treatise on Invertebrate Paleontology, part L, 1957.

А. К. РЯБУХА

РЕАКТИВНОЕ ТОРМОЖЕНИЕ КЛЕТОЧНОГО ДЕЛЕНИЯ
АДРЕНАЛИНОМ В ЭПИТЕЛИИ РОГОВИЦЫ КРЫС,
ЛИШЕННЫХ НАДПОЧЕЧНИКОВ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 16 V 1958)

В последнее время вопросу торможения клеточного деления в организме животных при болевом раздражении уделяется большое внимание (¹⁻⁷). Однако механизм реактивного торможения клеточного деления в тканях при возбуждении животных до сих пор остается недостаточно выясненным. Многие исследователи придают большую роль в этом процессе гормонам надпочечников, в частности адреналину, концентрация в крови которого, как известно (⁸), при раздражении животных резко повышается.

Прямым доказательством тормозящего действия адреналина на митоз является снижение митотической активности в тканях при введении его в организм и подавление клеточного деления в тканевых культурах (^{2, 9}) и в изолированных органах (¹). Косвенным подтверждением значения адреналина в реакции торможения клеточного деления являются данные о малой эффективности адреналина на митотическую активность в тех тканях, где болевое раздражение не вызывает торможения клеточного деления (^{1, 9}). О значении адреналина в реакции торможения клеточного деления говорят также данные Буллоу (²), который наблюдал увеличение массы мозгового вещества на 80% при постоянном возбуждении животных и одновременное падение митотической активности на 60%.

В последнее время для выяснения роли надпочечников в реактивном торможении клеточного деления И. А. Аловым с сотр. (⁷) были поставлены опыты на мышах, подвергавшихся изоляции надпочечников, и нами — на крысах, лишенных надпочечников (¹⁰).

Оказалось, что как изоляция надпочечников, так и удаление их, не оказывая существенного влияния на общее число митотических фигур и соотношение фаз митоза, резко ослабляет реакцию торможения клеточного деления при болевом раздражении животных. Полученные данные говорят о значении гормонов надпочечников в реакции торможения клеточного деления. Однако они не дают еще основания утверждать, что удаление надпочечников извращает реакцию именно благодаря отсутствию адреналина, хотя такой механизм и легко себе представить, поскольку у здоровых животных адреналин оказывает тормозящее влияние на митозы. Для того чтобы убедиться в значении адреналина в механизме реактивного торможения клеточного деления, необходимо было поставить специальные исследования на животных, лишенных надпочечников, с введением им адреналина. Если в этом случае адреналин окажет такое же тормозящее влияние на митоз, как и у нормальных животных, то, значит, удаление надпочечников предохраняет животных от обычной реакции на боль именно потому, что при этом в организме не образуется адреналин.

Опыты проводились на белых крысах-самцах, весом 100—120 г. За двое суток до введения адреналина животные подвергались операции двухсто-

ронного удаления надпочечников. Адреналин вводили подкожно из расчета 1 и 0,1 мг на 1 кг веса животного. Через 40 мин. после введения адреналина животных убивали отсечением головы, глазные яблоки энуклеировали и фиксировали в жидкости Буэна. Тотальные препараты роговицы окрашивались железным гематоксилином по Ясвоину. Подсчет митотических фигур по фазам производился в 150—200 полях зрения. В каждой серии наряду с подопытными крысами, лишенными надпочечников, в контроле использовались еще три группы животных: в первую из них входили крысы, лишенные надпочечников, но получавшие вместо адреналина физиологический раствор, во вторую — интактные животные, получавшие те же количества адреналина, и в третью — интактные животные, получавшие вместо адреналина физиологический раствор.

Таблица 1

Среднее число фигур митоза в эпителии роговицы крыс
(на 100 полей зрения)

Вариант	Число животных	П	М	А	Т	Общее число митотических фигур
Норма — интактные крысы	19	49,9	42,1	19,6	24,6	136,2
Введение адреналина (1 мг/кг)						
Крысы, лишенные надпочечников	8	2,8	8,8	16,0	31,8	59,4
Интактные крысы	8	1,0	1,9	6,4	25,5	34,8
Контроль — введение физиологического раствора						
Крысы, лишенные надпочечников	8	43,2	20,3	15,3	28,3	107,2
Интактные крысы	8	48,4	45,3	18,7	25,6	138,0
Введение адреналина (0,1 мг/кг)						
Крысы, лишенные надпочечников	12	6,7	11,9	16,8	28,9	63,3
Интактные крысы	6	4,0	8,9	18,0	34,3	65,2
Контроль — введение физиологического раствора						
Крысы, лишенные надпочечников	5	42,5	33,0	23,4	24,3	123,2
Интактные крысы	5	44,9	52,1	19,1	29,5	145,6

Примечание. П — профазы, М — метафазы, А — анафазы, Т — телофазы.

Результаты опытов сведены в табл. 1. Материал от группы животных, не подвергавшихся никаким воздействиям перед фиксацией материала, фиксировался одновременно с материалом, забираемым у подопытных крыс. Из табл. 1 отчетливо видно, что у таких животных число профаз и метафаз преобладает над числом последующих стадий — анафаз и телофаз. Индивидуальные колебания числа митотических фигур у отдельных крыс достигают широких размахов, однако соотношение между фазами имеет сходный характер.

Как видно из табл. 1, введение физиологического раствора (за 40 мин. до фиксации роговицы) интактным и безнадпочечниковым крысам не приводило к существенным изменениям митотической активности. Среднее число митотических фигур на 100 полей зрения колебалось в пределах 107,1—145,6 и практически почти не отличалось от средней величины общего числа митотических фигур (136,2) у интактных животных. Нельзя было также отметить заметных отклонений и в соотношении фаз митоза в митотическом цикле.

На введение адреналина интактные и безнадпочечниковые крысы реаги-вали почти одинаково значительным снижением общего числа митоти-ских фигур и изменением в соотношении отдельных фаз митозы, выра-жающемся в резком снижении числа фигур двух первых фаз деления (про-з и метафаз) при относительно сохранившемся числе последних фаз (ана-з и телофаз), т. е. имела место реакция торможения клеточного деления.

Рассматривая данные табл. 1, можно заметить, что более высокая доза адреналина (1 мг/кг) приводит и к более заметной реакции торможения кле-точного деления. Кроме того, отмечается более резкое торможение мито-ческой активности у интактных животных; по-видимому, это следует объ-яснить добавочной дозой адреналина, поступающего в кровяное русло из-надпочечников.

Анализ полученных данных и сопоставление их с результатами преды-дущих работ^(6, 10) показывают, что крысы, лишённые надпочечников, в от-вет на болевое раздражение почти не реагируют снижением митотической активности, между тем как на введение адреналина также крысы отвечают таким торможением клеточного деления, по существу не отличающимся от такового у интактных животных, получивших те же дозы адреналина. Это ещё раз подтверждает представление, что в механизме реактивного тормо-жения клеточного деления в ответ на болевое раздражение значительная роль принадлежит адреналину, выбрасываемому в кровяное русло из надпочечников в момент болевого раздражения.

Первый Ленинградский медицинский институт
им. И. П. Павлова

Поступило
14 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Friedenwald, W. Buschke, Am. J. Physiol., **141**, 5 (1944). ² W. S. Bul-
ough, J. Endocrinol., **83**, 412 (1952). ³ Г. С. Стрелин, И. Б. Бычков-
ская, В. В. Козлов, ДАН, **99**, № 1 (1954). ⁴ В. В. Козлов, ДАН, **99**, № 2 (1954).
⁵ С. Я. Залкинд, ДАН, **99**, № 6 (1954). ⁶ Л. В. Суворова, ДАН, **110**, № 2 (1956).
⁷ И. А. Алов, Г. Я. Павленко, М. В. Сухинина, Бюлл. эксп. биол. и мед., **39**,
4 (1954). ⁸ С. М. Дионесов, Усп. совр. биол., **27**, в. 1 (1949). ⁹ Е. Наат,
Carré, Am. J. Cancer., **39**, 354 (1940). ¹⁰ А. К. Рябуха, ДАН, **104**, № 4 (1955).

Е. Г. АБРАМОВА

РАЗВИТИЕ ЩИТОВИДНОЙ ЖЕЛЕЗЫ И ГИПОФИЗА У БРОНЗОВОЙ ИНДЕЙКИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 5 V 1957)

Изучению развития и функции щитовидной железы и гипофиза посвящено большое количество исследований, в которых кроме обычного морфологического тестирования, производилось химическое определение йода в тканях, определение химических ингибиторов и автордиография. У птиц морфологическая дифференцировка и гормональная деятельность указанных желез наиболее полно изучены у кур и голубей (¹⁻¹⁵). Необходимо, однако, отметить, что в отношении сроков начала образования гормонов в щитовидной железе и передней доле гипофиза в эмбриональный период развития птиц в литературе до последнего времени существуют противоречивые данные. Недостаточно разработанным остается и важный в теоретическом отношении вопрос о физиологических корреляциях между щитовидной железой и передней долей гипофиза в ранний период эмбрионального развития птиц. Одни авторы (^{4, 15}) положительно решают этот вопрос, тогда как другие считают, что на ранних стадиях эмбрионального развития между гипофизом и щитовидной железой еще не существует физиологических корреляций. В плане дальнейшей разработки поставленных вопросов наряду с необходимостью комплексного применения в исследовании различных методов, большой интерес представляет включить в рассмотрение более расширенный круг форм животных, характеризующихся различными биологическими особенностями.

В настоящей работе изучены гистогенез и гормональная деятельность щитовидной железы и передней доли гипофиза у бронзовой индейки, которая в интересующем нас отношении до последнего времени оставалась почти совсем не исследованной. Как известно, наряду с другими признаками, эти птицы отличаются от кур также большей продолжительностью сроков эмбрионального развития. Описываемые ниже исследования были проведены на эмбрионах бронзовой индейки в возрасте от 3 до 28 суток. Для 8-суточного возраста для исследований брались цельные зародыши, которые фиксировались смесью спирта, формалина и уксусной кислоты, а окрашивались борным кармином с последующей докраской анилином синим. С 9-суточного возраста щитовидная железа и передняя доля гипофиза фиксировались отдельно ценкер-формолом или 10% формалином. Микроскопические препараты щитовидной железы окрашивались гематоксилином и Бёмеру с докраской эозином и азаном по Гейденгайну, сериальные же срезы передней доли гипофиза окрашивались азаном. Процессы закладки и дифференцировки указанных желез изучались путем обычных микроскопических исследований препаратов. Начало секреторной деятельности щитовидной железы определялось с помощью радиоактивного йода (¹³¹I). Для этого с 6 по 14 сутки инкубации однократно шприцем в яйцо вводилось по 0,5 см³ раствора радиоактивного йода в дозе от 2,3 до 2,5 μ Ci. Через 5 часов после инъекции у зародышей, начиная с 9-суточного возраста, и

залекались щитовидные железы и наклеивались на предметное стекло. На то же предметное стекло для контроля помещался равный по объему кусочек мышцы или почки зародыша. У зародышей более раннего возраста для исследования брался участок шеи зоны расположения щитовидной железы. После предварительной подсушки и покрытия объекта целлоидином к нему прикладывалась высокочувствительная мелкозернистая фотопленка. Изготовленный таким методом препарат на 8—9 дней упаковывался в непроницаемую для света черную бумагу. Гормональная активность щитовидной железы зародыша определялась путем измерения барабанным окуляриком высотой эпителия и диаметра фолликулов. Одновременно изучалась и структура секреторных клеток щитовидной железы. Цитологическая дифференцировка передней доли гипофиза изучалась методом определения количественного соотношения между различными типами клеток. Для этого на каждом двадцатом срезе гипофиза в 4 полях зрения подсчитывалось количество различных типов клеток.

Исследования показали, что щитовидная железа у бронзовой индейки закладывается на 4 сутки. У 7-дневного зародыша она уже полностью подразделяется на две доли и утрачивает связь с глоткой. На 9 сутки в железу врастают соединительная ткань и кровеносные сосуды. С этого времени наступает и дифференцировка клеточных тяжей. Первые признаки гормональной активности щитовидной железы у эмбрионов бронзовой индейки нами обнаружены на 11 день инкубации. В это время в щитовидной железе уже имеются мелкие капли хромофобного коллоида. Характерно, что

тот же самый результат нами был получен и при применении метода ауторадиографии. Накопление радиоактивного йода в тканях щитовидной железы также наступает у 11-суточного зародыша. Дифференцировка фолликулов в щитовидной железе у зародыша бронзовой индейки наступает на 13 сутки. Хромофильные свойства коллоид начинают приобретать только на 14 сутки инкубации. Массовое образование фолликулов начинается на 16—17 день инкубации. В это время коллоид окрашивается в бледно-голубой цвет, содержит небольшие вакуоли и обладает более жидкой консистенцией.

Из табл. 1 видно, что на 16—17 день инкубации эпителий фолликулов достигает высоты соответственно 5,58 и 6,66 μ . С 18 по 25 день инкубации наступает более значительная вакуолизация коллоида и дальнейшее увеличение высоты эпителия от 7,16 до 7,96 μ . Интересно, что, начиная с 18 дня инкубации, в железе обнаруживаются очаги излившегося из фолликулов коллоида. Во второй период эмбрионального развития зародыша в щитовидной железе непрерывно протекает процесс образования новых фолликулов. Характерно, что у зародышей на 26—27 день инкубации наступает резкое падение гормональной активности щитовидной железы. Клетки фолликулярного эпителия в это время сильно уплощаются и высота их к 27-суточному возрасту уменьшается до 4,89 μ . К моменту вылупления, у 28-дневных зародышей, активность щитовидной железы вновь заметно повышается и высота эпителия увеличивается до 5,8 μ .

Таблица 1

Возрастные изменения высоты эпителия и внутреннего диаметра фолликулов щитовидной железы у эмбрионов бронзовой индейки

Возраст, суток	Число эмбрионов	Высота фолликул. эпителия, μ	Внутр. диаметр фолликулов, μ
16	6	5,58	6,37
17	6	6,66	7,75
18	6	7,16	7,93
19	7	7,40	8,95
20	7	7,86	11,65
21	8	7,88	13,60
22	7	7,89	13,74
23	9	7,96	15,00
24	8	7,50	17,20
25	8	7,44	19,21
26	9	4,90	19,99
27	7	4,89	22,17
28	5	5,80	20,80

У зародыша бронзовой индейки передняя доля гипофиза закладывается на 4 день инкубации. Она возникает в виде кармана Ратке, представляющего собой выпячивание стенки ротовой полости по направлению к основанию мозга. На 5 сутки карман Ратке начинает отделяться от стенки мозга за счет врастающей между ними мезенхимы. На 6 сутки наступает интенсивная пролиферация клеток стенок кармана Ратке. Кроме того, аборальная часть кармана начинает изгибаться, вследствие чего просвет кармана Ратке в месте изгиба сужается и так образуются 2 полости: аборальная и оральная, соответствующие одноименным долям. Одновременно с этим дифференцируются латеральные доли в виде небольших гребней

Таблица 2

Возрастные изменения клеточного состава передней доли гипофиза у эмбрионов бронзовой индейки

Возраст, суток	Число эмбрионов	Количество базофилов	Количество эозинофилов	Количество главных клеток
		в процентах		
17	6	0,4	3,0	96,6
18	6	0,6	3,5	95,9
19	7	1,5	5,7	92,8
20	6	1,6	6,3	92,1
21	5	1,7	8,7	89,6
22	5	2,1	11,6	86,3
23	7	6,4	16,6	77,0
24	4	4,9	16,0	79,1
25	7	3,2	17,0	79,8
26	5	2,5	17,9	79,6
27	5	1,6	19,8	78,6
28	2	3,6	14,8	81,6

и регрессирует карман Сесселя. На 8 сутки инкубации базальная часть оральной доли суживается, в результате чего образуется эпителиальный стебель. В рассматриваемом возрасте закладка передней доли гипофиза уже изгибается под прямым углом к эпителиальному стеблю. В 9—10-дневном возрасте латеральные доли сильно разрастаются, вследствие чего вновь восстанавливается контакт между закладкой передней доли гипофиза и стенкой мозга. В это время в закладку гипофиза врастает большое количество кровеносных сосудов. Облитерация эпителиального стебля протекает с 11 по 15 сутки. Таким образом, у 15-суточного зародыша связь гипофиза с глоткой полностью утрачивается.

Дифференцировка базофилов и эозинофилов в передней доле гипофиза

у зародышей бронзовой индейки начинается одновременно. Эти клетки впервые образуются в цефалической доле гипофиза у 17-дневного зародыша. На 19 сутки базофилы и эозинофилы начинают дифференцироваться и в каудальной доле гипофиза. Необходимо, однако, отметить, что в рассматриваемом возрасте эти клетки окрашиваются в светло- или темно-малиновый цвет и имеют овальную, удлинненную и грушевидную форму. У более темноокрашенных клеток в цитоплазме хорошо видна зернистость. Ядро эозинофилов всегда располагается эксцентрично и содержит несколько ядрышек. Базофилы же характеризуются многоугольной или округлой формой, цитоплазма их почти не содержит зернистости и окрашивается в бледно-голубой цвет. Эти клетки снабжены расположенным в центре крупным ядром, имеющим пузыревидную форму и содержащим 1—2 ядрышка. Наблюдения показывают, что на протяжении всего периода эмбрионального развития в передней доле гипофиза обнаруживается интенсивное размножение клеточных элементов, причем деление их осуществляется преимущественно amitotически. Кроме того, с 18-дневного возраста, в передней доле гипофиза обнаруживается много своеобразных цист, заполненных преимущественно светло-голубым коллоидом. Эти цисты чаще встречаются в цефалической части гипофиза. Кроме цист, в передней доле гипофиза обнаруживаются также заполненные коллоидом ацины. Данные по изменению клеточного состава передней доли гипофиза приведены в табл. 2. Они показывают, что на протяжении всего эмбрионального развития наблюдается усиленная дифференцировка хромофилов за счет хромофобов. Последние на протяжении всего эмбрионального периода составляют основную массу клеточных элементов передней доли гипофиза.

Из табл. 2 видно, что содержание эозинофилов и базофилов в передней

доле гипофиза непрерывно повышается до 23-дневного возраста, т. е. до момента достижения щитовидной железой наиболее высокой гормональной активности. На 23 сутки содержание базофилов в передней доле гипофиза достигает наибольшей величины. С 23 дня и до вылупления количественное содержание базофилов изменяется синхронно с отклонениями гормональной функции щитовидной железы.

Приведенные данные показывают, что у эмбрионов бронзовой индейки синтез коллоида в щитовидной железе начинается до образования фолликулов. На протяжении большей части эмбрионального развития щитовидная железа находится в возбужденном состоянии, и только с 26 по 27 день инкубации наблюдается резкое падение ее гормональной активности. Коллоид в зачатке щитовидной железы возникает до дифференцировки базофилов, но его вакуолизация и разжижение по времени совпадают с образованием в передней доле гипофиза этих клеток. В дальнейшем изменения в количественном соотношении клеточных элементов в передней доле гипофиза протекают синхронно с изменениями гормональной активности щитовидной железы.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
5 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Войткевич, Тр. Инст. эксп. морфогенеза, **5** (1936). ² М. С. Закс, А. А. Замкова, Физиол. журн. СССР, **33**, 4 (1947). ³ М. С. Мицкевич, Я. В. Мауль, ДАН, **88**, № 4 (1953). ⁴ А. Н. Студитский, а) ДАН, **20**, № 6 (1938); б) ДАН, **7**, № 1 (1940); в) Арх. анат., гистол. и эмбриол., **26**, 1 (1941); г) Эндокринные корреляции зародышевого развития высших позвоночных, Изд. АН СССР (1947). ⁵ Т. И. Энтин, Арх. анат., гистол. и эмбриол., **15**, 1—2 (1936). ⁶ W. Broadway, Anat. Rec., **42**, № 2, 57 (1929). ⁷ T. P. Sun, Physiol. Zool., **5** (1932). ⁸ M. Hopkins, J. Morphol., **58**, 2 (1935). ⁹ L. A. Hansborough, M. Kahn, J. exp. Zool., **116**, № 3, 47 (1951). ¹⁰ J. Freire, C. Roberto, Anais Acad. Brasil. Cienc., **25**, 3 (1953). ¹¹ P. P. Schooley, Cold Spring Harbor Symp. on Quant. Biol., **5** (1937). ¹² J. P. Schooley, O. Riddle, Am. J. Anat., **62** (1938). ¹³ J. B. Trunnell, F. T. Brauer, J. Clin. Endocrinol. and Metabolism, **13**, 1 (1953). ¹⁴ A. Tixier-Vidal, Arch. Anat., Microsc. et Morphol. Exp., **43**, 2 (1954). ¹⁵ K. G. Wingstrand, The Structure and Development of the Avian Pituitary, Lund, 1951.

З. П. ЖЕМКОВА

К ВОПРОСУ О ТИПЕ ПЛАЦЕНТЫ КОШКИ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 21 IV 1958)

В настоящей работе произведено исследование трофобласта в плаценте кошки, которая, по литературным данным (¹⁻¹⁰), относится, как и плаценты других хищных животных, к эндотелиохориальному типу.

Все исследователи указывают, что маточные капилляры вместе с основным веществом соединительной ткани входят в состав фетальной плаценты и вступают в непосредственный контакт с трофобластом. Кроме того, некоторые авторы (^{6, 8, 10}) считают и «гигантские» клетки, расположенные в лабиринтной части плаценты, материнскими, децидуальными. На основании этих данных Вислоцкий (⁹) предложил изменить термин и называть плаценту эндотелиохориального типа — вазохориальными.

В работе было использовано 80 кошек различных сроков беременности, начиная с 11 дня. Материал фиксировался в жидкостях Карнуа и Шабдаша, центрифугировался и заливался в парафин. Срезы окрашивались гематоксилин-эозином, гематоксилином Вейгерта и Гейдегейна, метилгрюн-пиронином, эозин-азуром, по Маллори, Футу, Бест и Хочкису.

Зародыш кошки характеризуется центральным типом имплантации. Трофобласт, не участвующий в развитии плаценты, остается свободным и образует внеплацентарные отделы плодного пузыря, которые сохраняются до конца беременности.

На 13 день трофобласт имплантируется в стенку матки (рис. 1). В это время трофобласт состоит из довольно крупных, местами высокопризматических клеток, расположенных в 1—2 ряда. В их цитоплазме содержатся базофильные гранулы и большое овальное ядро с 1—2 крупными ядрышками. Многие клетки находятся в состоянии митоза. Клеточный пласт трофобласта, подстланный тонким слоем мезенхимы аллантоиса, тесно прилегает к поверхности слизистой оболочки и в виде складок погружается в просветы маточных желез. Маточный эпителий в месте соприкосновения с трофобластом исчезает. Трофобласт приходит в контакт с сильно разрыхленной, отечной соединительной тканью и расширенными материнскими капиллярами. В поверхностных капиллярах, частично окруженных трофобластом, сначала наблюдается отслойка, а затем и полное исчезновение эндотелия. Исчезновение эндотелия, как и маточного эпителия, по-видимому, зависит от лизирующего действия на них трофобласта.

К 15 дню материнские капилляры, утратившие эндотелий, входят в состав фетальной плаценты и превращаются в широкие, кровяные лакуны (часто они имеют неправильную форму), ограниченные клетками трофобласта (рис. 2). Среди них местами встречаются довольно правильные каналы, которые лишь у эмбриональной поверхности плаценты расширяются в лакуны. Клетки трофобласта, которые ограничивают кровяные пространства фетальной плаценты, обычно крупны и овальны. По своей

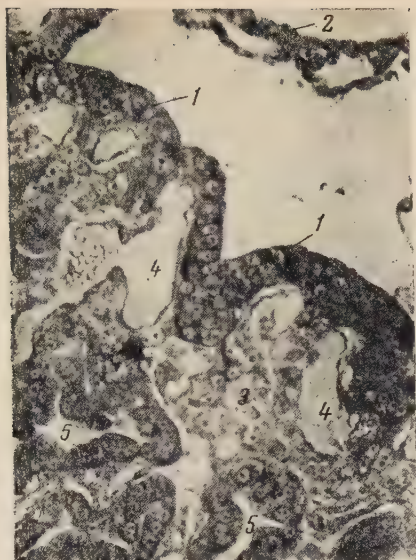


Рис. 1. Имплантация трофобласта в слизистую оболочку матки. Кошка. Беременность 13 дней: 1 — трофобласт, 2 — мезенхима аллантаиса, 3 — соединительная ткань слизистой оболочки матки, 4 — материнские кровеносные капилляры, 5 — маточные железы. Метилгрюн-пиронин. Ок. 10, об. 20×

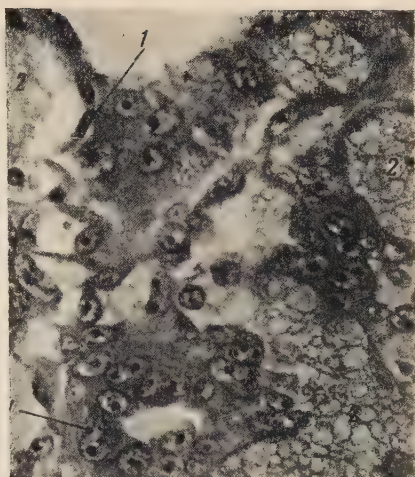


Рис. 2. Плацента кошки на 15 день беременности. 1 — трофобласт, 2 — лакуны, наполненные материнской кровью и ограниченные клетками трофобласта. Железистый гематоксилин. Ок. 10, об. 40×

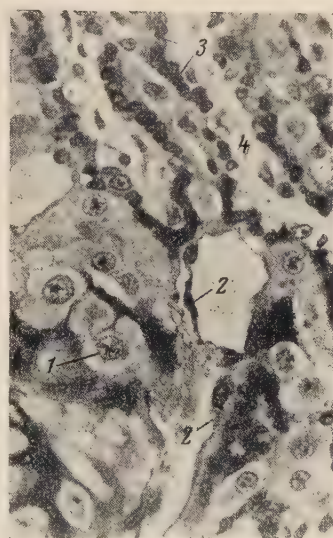


Рис. 3. Фетальная плацента кошки в конце беременности. Место перехода лабиринта в промежуточный слой: 1 — гигантские клетки трофобласта, 2 — клетки трофобласта, имеющие сходство с эндотелием, 3 — клетки наружного слоя трофобласта, 4 — мезенхима. Азур II-эозин. Ок. 7, об. 40×

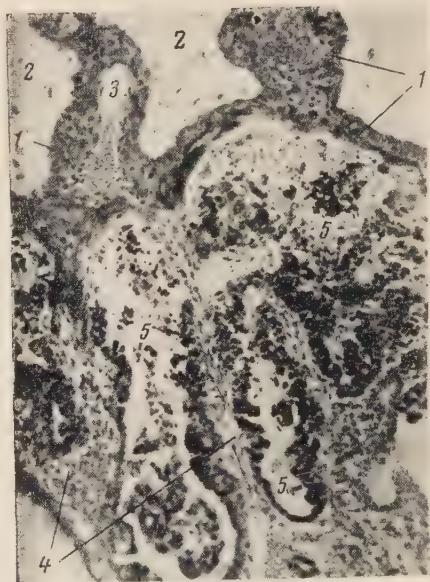


Рис. 4. Плацента кошки. Беременность 28 дней: 1 — трофобласт, 2 — мезенхима, 3 — лакуна, содержащая материнскую кровь (окружена клетками трофобласта), 4 — складки слизистой оболочки матки, 5 — эпителий маточных желез. Гематоксилин-эозин. Ок. 10, об. 10×

величине, форме и окрашиваемости они не отличаются от соседних, тесно прилегающих к ним элементов трофобласта. Только некоторые из них, вследствие перехода к новым условиям жизнедеятельности, становятся более уплощенными.

Краевые отделы плаценты граничат с большими скоплениями материнской крови, излившейся из поврежденных трофобластом сосудов слизистой оболочки матки. Эти гематомы у кошки носят название коричневой каймы. В цитоплазме клеток внеплацентарного трофобласта, погруженного в эти кровоизлияния, видны поглощенные эритроциты, а на более поздних стадиях беременности — кровяной пигмент.

Фетальная плацента быстро увеличивается в размерах за счет роста трофобласта, мезенхимы и сосудов зародыша.

К 20 дню беременности в плаценте отчетливо различаются лабиринтный и промежуточный отделы. В лабиринте структуры, образуемые трофобластом, имеют на срезах вид полых трубок, расширяющихся у эмбриональной поверхности плаценты. Они отделены друг от друга широкими прослойками мезенхимы со слабо развитой сетью зародышевых сосудов.

На этой стадии клетки трофобласта, образующие лабиринтные трубки, имеют почти одинаковые размеры и форму. Только клетки внутреннего слоя, попадающие вследствие соприкосновения с материнской кровью в иные условия существования, начинают приобретать другой вид. Часть клеток внутреннего слоя и теперь еще остается, как и прежде, круглыми и овальными. Другие же уплощаются и на срезах имеют вытянутую, веретенообразную или полулунную форму. Между круглыми и истонченными клетками встречается ряд переходных форм. Уплотнение клеточного тела приводит к увеличению поверхности соприкосновения с материнской кровью. Все клетки трофобласта, вне зависимости от их расположения, имеют базофильную цитоплазму и довольно светлое овальное ядро с крупными ядрышками.

К середине беременности трофобласт лабиринта отчетливо дифференцируется на три типа клеток, согласно их локализации. Клетки наружного слоя, покоящиеся на мезенхиме перегородок, имеют низкопризматическую форму и часто располагаются в два слоя. Базальные отделы этих клеток обычно заняты ядром, а в апикальных находятся одиночные крупные вакуоли. Межклеточные границы между ними выражены не отчетливо. Клетки внутреннего слоя, окружающие просветы кровяных лакун и каналов, отличаются более вытянутой, веретенообразной или полулунной формой и центрально расположенным ядром. Одиночные клетки, расположенные между наружным и внутренним слоями, дифференцируются в крупные круглые элементы, в которых очень часто встречаются митозы. Цитоплазма этих клеток обнаруживает базофилию в центральной части клетки вокруг ядра. Они почти всегда окружены тонким слоем бесструктурного вещества. В лабиринте количество этих клеток возрастает в направлении к основанию фетальной плаценты и становится значительным в промежуточном слое.

Во второй половине беременности изменения в лабиринтном отделе связаны с продолжающимся ростом фетальной плаценты и дальнейшей дифференцировкой ее элементов. Трубочкоподобные структуры трофобласта продолжают увеличиваться в длину. Прослойки мезенхимы становятся уже в то время как сеть зародышевых сосудов развивается сильнее. К концу беременности лабиринтный отдел фетальной плаценты состоит из тесно прилегающих друг к другу тонких трубок трофобласта и большого количества оплетающих их зародышевых капилляров. Капилляры зародыша так тесно прилежат к трофобласту, что многие из них обнаруживаются среди элементов наружного слоя. Клетки внутреннего слоя, выстилающие просветы кровяных каналов лабиринта, все больше и больше истончаются и приобретают внешнее сходство с эндотелием. Клетки того же слоя, но высти-

лающие просветы широких лакун, расположенных у эмбриональной поверхности плаценты, так сильно не уплощаются. Круглые крупные клетки трофобласта, занимающие центральную часть трубки, увеличиваются все больше и больше. Наибольшей величины они достигают во второй половине беременности, вследствие чего их и называют «гигантскими». Среди них все чаще и чаще встречаются клетки, содержащие по 2—3 ядра, в то время как митозы обнаруживаются все реже и реже. Их цитоплазма имеет теперь более равномерную и светлую окраску и приобретает пенистое строение. В промежуточном слое плаценты они утрачивают однородное редкое расположение и образуют различной величины скопления, местами принимающие вид обширных пластов, граничащих с материнскими тканями (рис. 3). По своему внешнему виду они имеют большое сходство с децидуальными элементами материнской плаценты человека, хотя и не содержат гликогена. Это сходство, по-видимому, и привело к тому, что клетки трофобласта были приняты некоторыми исследователями за материнские децидуальные.

Клетки трофобласта образуют бесструктурное вещество, которое с ранних стадий развития плаценты откладывается преимущественно в лабиринте под внутренним слоем трофобласта, граничащего с материнской кровью. Наиболее массивные пласты возникают вокруг лакун, расположенных у эмбриональной поверхности плаценты. Бесструктурным веществом окружены «гигантские» клетки лабиринта и промежуточного слоя плаценты. Оно сопровождает и клетки трофобласта, продвигающиеся по ходу кровеносных сосудов в глубину складок слизистой оболочки матки. При обработке препаратов по Футу, особенно в плацентах поздних сроков беременности, оно импрегнируется серебром. Однако аргирофильные структуры не имеют сходства с волокнистыми или ретикулярными образованиями обычной соединительной ткани или мезенхимы, а принимают вид бесформенных различной толщины гомогенных пластов. При исследовании плацент на мукополисахариды по методу Хочкиса бесструктурное вещество дает положительную реакцию.

В материнской плаценте кошки, в отличие от грызунов и человека, слизистая оболочка матки имеет вид тонких складок. Соединительная ткань не испытывает децидуальных превращений, а эпителий маточных желез накапливает гликоген, гиперплазируется и образует как плазмодимальные, так и многослойные сетевидные структуры (рис. 4). Эти структуры постепенно разрушаются, превращаются в детрит и входят в состав эмбриотрофа.

Изучение плаценты кошки по последовательным стадиям беременности, начиная с ранних сроков ее развития, выявило ряд особенностей. Вопреки общепринятому взгляду оказалось, что эндотелий маточных сосудов не входит в состав фетальной плаценты, а гибнет и исчезает в первые дни ее формирования, как и в плацентах грызунов. Кровяные пространства фетальной плаценты выстланы клетками трофобласта, которые в новых условиях существования изменяют свою форму. Они сильно истончаются и во второй половине беременности приобретают сходство с эндотелиальными клетками. Крупные элементы, обнаруживаемые в лабиринте и промежуточном слое плаценты, внешне очень похожие на децидуальные клетки, являются трофобластическими, а не соединительнотканными, децидуальными, материнскими, как до сих пор утверждают некоторые авторы.

В фетальной плаценте кошки трофобласт имеет клеточное строение не только в месте своего соединения с тканями слизистой оболочки матки, но и в месте контакта с материнской кровью. Бесструктурное вещество, которое обнаруживается в фетальной плаценте кошки, не является основным веществом соединительной ткани матки, а образуется клетками трофобласта.

Полученные данные заставляют пересмотреть вопрос о принадлежности плаценты кошки к эндотелиохориальному типу. Исходя из вышеизложен-

ного, можно сделать предположение, что плацента кошки относится скорее к гемохориальному, чем к эндотелиохориальному типу.

Институт экспериментальной медицины
Академии медицинских наук СССР

Поступило
16 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. A m o r o s o, Marshalls Physiology of Reproduction, 2, London—New York—Toronto, 1952, p. 127. ² E. A m o r o s o, Gestation, N. Y., 1954. ³ M. D u v a l, J. Anat. et la Physiol., 30 (1894). ⁴ C. E n d e r s, Anat. Rec., 127, № 2 (1957). ⁵ O. G r o s s e r, Vergleichende Anatomie und Entwicklungsgeschichte des Eihäute und des Placenta mit besondere Berücksichtigung des Menschen, Wien—Leipzig, 1909. ⁶ A. R a u, Proc. Zool. Soc. London, 50 (1925). ⁷ H. S t r a h l, E. B a l l m a n, Abhandl. Kön. Akad. Wiss. Physiol., Math. Berlin, 4 (1915). ⁸ G. W i s l o c k y, E. D e m p s e y, Am. J. Anat., 78, № 1 (1946). ⁹ G. W i s l o c k y, Gestation, N. Y., 1954, p. 221. ¹⁰ Z. V a c e k, Ceskoslovenská Morfol., 3, 1 (1955).

А. А. МАНИНА

ВКЛЮЧЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИОНИНА S^{35}
В ГОЛОВНОМ МОЗГЕ БЕЛЫХ КРЫС

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 4 V 1958)

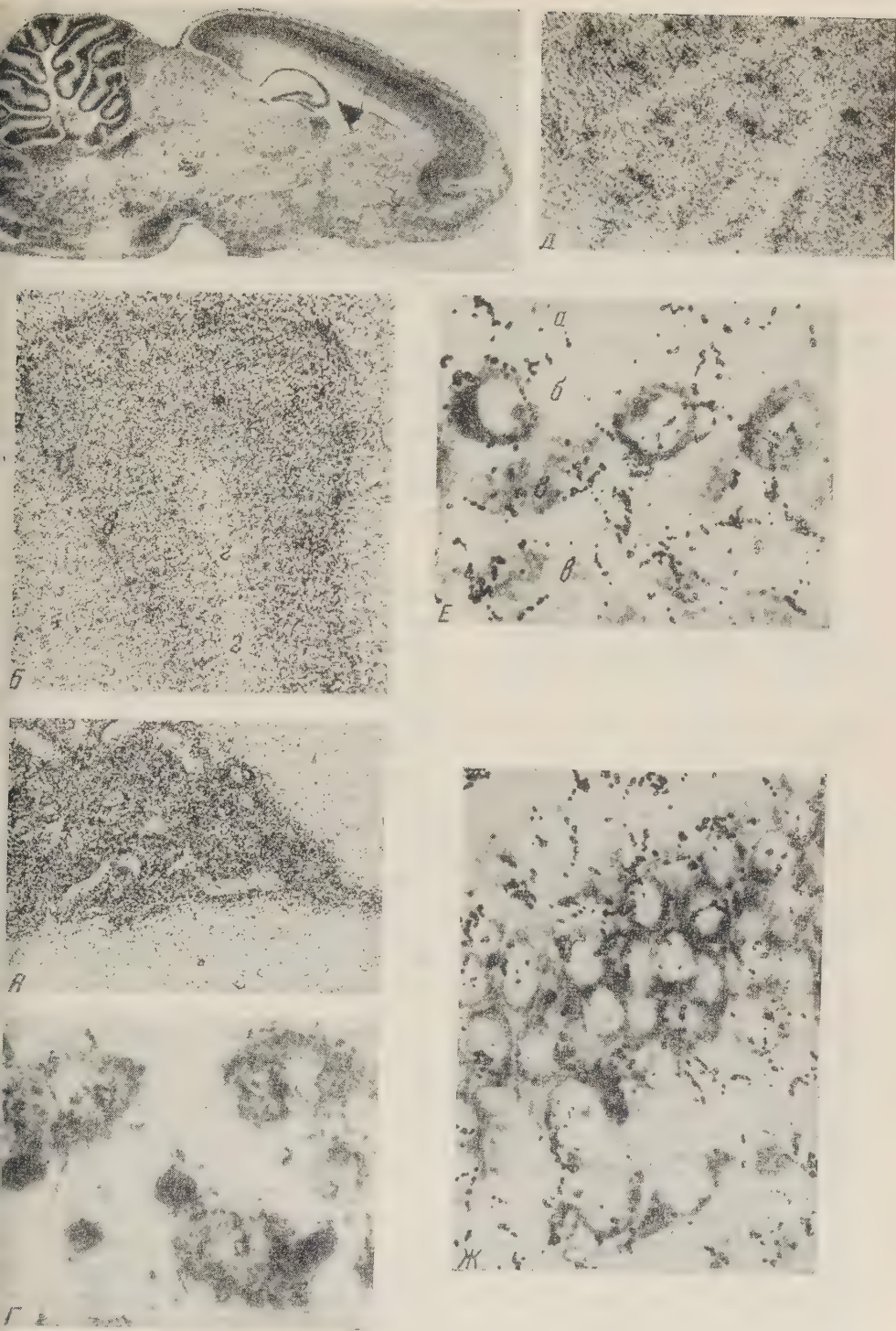
По современным представлениям активность включения в ткани и органы меченых аминокислот отражает скорость обновления тканевых белков (¹⁻³). Авторадиография, регистрируя внедрение меченой аминокислоты, позволяет связать интенсивность включения изотопа с определенными морфологическими структурами и дать точную количественную характеристику обменных процессов не только в органах и тканях, но и в клетках.

В настоящей работе поставлена задача методом авторадиографии изучить динамику белкового обмена в различных отделах и нервных клетках головного мозга взрослых крыс и в период постнатального развития их. Исследование проведено на новорожденных, 5-, 10-, 30-дневных и взрослых крысах. Поставлено 9 серий опытов на 90 животных. В качестве индикатора применен метионин, меченный радиоактивной серой S^{35} , который вводился подкожно в индикаторных дозах по 0,5 μ Cu на грамм веса. Животные убивались путем декапитации в различные сроки от 1 часа до 30 суток после введения изотопа. Автографы получались на жидкой эмульсии типа Р. В каждой из 3 серий опытов введение метионина крысам, а также и нанесение эмульсии на срезы проводилось одновременно, что дало возможность сравнивать интенсивность включения не учитывая распад изотопа.

Распределение изотопа изучалось на контрастных и следовых автографах; на контрастных автографах интенсивность включения радиосеры определялась на фотометре МФ-4 по плотности почернения эмульсии над срезом в единицах логарифмической шкалы, при 30-кратном увеличении. Следовые автографы окрашивались различными красителями и использовались для гистологического и количественного анализа включения изотопа в отдельные морфологические структуры головного мозга.

Анализируя автографы головного мозга взрослых крыс уже через 1 час после введения метионина можно видеть, что последний включается с неодинаковой интенсивностью в различные клетки и отделы мозга. Наименьшее количество его включается в белое вещество мозга, составляя 2,6 в единицах показания фотометра. Такое же количество S^{35} содержит молекулярный слой коры больших полушарий. В 2 раза больше накапливается изотоп в остальных слоях коры больших полушарий мозга. По интенсивности включения особенно выделяются пирамидные клетки аммонова рога и клетки двигательных ядер продолговатого мозга, превышающие по накоплению изотопа белое вещество в 3—3,5 раза. Еще более резкое почернение эмульсии наблюдается над мозжечком, в котором особенно выделяются клетки Пуркинье и зернистый слой. Последние по включению изотопа превышают белое вещество в 4 раза. Молекулярный слой мозжечка в 1-й час содержит радиосеру в одинаковом количестве с белым веществом, активность которой, как и в больших полушариях, равна 2,6. Исключительно высокая активность включения метионина в 1-й час отмечается в эпителии сосудистых сплетений желудочков мозга, в 6 раз превышающая белое вещество.

Через 2 часа после введения изотопа активность включения его возрастает во всех отделах головного мозга. Почернение эмульсии над молекулярным слоем, белым веществом больших полушарий и мозжечка также становится более интенсивным, в результате чего эти участки мозга на 2-часовой стадии не так резко выделяются, как это было на часовой стадии. В течение последующих 4 час. указанные соотношения в накоплении S^{35} сохраняются. Однако интенсивность включения изотопа продолжает повы-



1. Микрофотограммы автографов головного мозга крысы. А — контрастный автограф мозга, 6 час. после введения радиометионина; Б — контрастный автограф мозжечка: а — молекулярный слой, б — клетки Пуркинье, в — зернистый слой, г — белое вещество, срок тот же; В — контрастный автограф сосудистого сплетения бокового желудочка, срок тот же; Г — контрастный автограф клеток двигательных ядер продолговатого мозга, срок тот же; Д — следовой автограф, 1 час после введения изотопа, те же клетки; Е — следовой автограф мозжечка; а — молекулярный слой, б — клетки Пуркинье, зернистый слой, 30 дней после введения изотопа; Ж — следовой автограф, пирамидные клетки аммонова рога, срок тот же

шаться и через 6 час. после введения метионина достигает своего максимума во всех отделах головного мозга, за исключением белого вещества. В последнем максимальное накопление изотопа наступает только через 1—3 дня. На контрастных автографах (рис. 1, Б, В, Д) через 6 час. после введения изотопа особенно отчетливо иллюстрируется неоднородность включения S^{35} в различные отделы и клетки головного мозга. На рис. 1 А дана общая картина топахимического распределения S^{35} в головном мозге крысы. На рис. 1 Б видно, что включившийся изотоп, воспроизводя общие черты строения мозжечка, отражает интенсивность включения радиосеры. В молекулярном слое, имеющем волокнистое строение, распределение изотопа равномерное. В зернистом слое, состоящем из плотно расположенных мелких клеток-зерен, включение изотопа также равномерное, но более интенсивное. Наиболее же сильным почернением эмульсии оказалось над круп-



Рис. 2. Динамика накопления S^{35} в мозге. 1 — мозжечок, 2 — кора больших полушарий, 3 — белое вещество

ков, может быть обусловлена различным функциональным значением нейронов мозжечка. Однако и эпителий сосудистых сплетений жеодочков мозга (рис. 1 В) проявляет особенно высокую активность включения метионина, даже несколько превышая активность клеток Пуркина. Это, вероятно, объясняется функциональными особенностями этого органа, имеющего весьма важное значение для обменных процессов нервной системы.

Отмеченная неоднородность включения S^{35} в различные отделы головного мозга сохраняется и для нервных клеток в пределах даже одного слоя. Расположенные рядом одинаковые по величине, форме и функции клетки двигательных ядер продолговатого мозга (рис. 1 Г), клетки Пуркинье мозжечка (рис. 1 Е), пирамидные клетки аммонова рога (рис. 1 Ж) дают различные количественные показатели включения изотопа. Поэтому, однозначные по функции и строению нейроны, находясь в различных состояниях, проявляют неодинаковую активность в накоплении метионина. Эти различия могут быть дифференцированы по активности белкового обмена путем подсчета треков над отдельными клетками. Максимальный уровень включения радиосеры в ткани головного мозга сохраняется до третьих суток, а затем начинает постепенно снижаться, что отражено графически на рис. 2.

Приведенные кривые характеризуют различия включения и выведения S^{35} в коре больших полушарий, мозжечке и белом веществе. Сравнение интенсивности включения S^{35} в период накопления, максимума и к концу опыта (на 30 день) дано на табл. 1 (в единицах показания фотометра).

Анализируя количественные показатели распределения изотопа в различных отделах мозга в поздние сроки необходимо подчеркнуть, что динамика выведения его происходит медленно и также указывает на неоднородность обмена, отмеченную в ранние сроки. В отделах мозга, где максимальное включение изотопа происходило быстро, на поздних стадиях активность его снижается до 4 раз, в то время как в белом веществе уменьшение по отношению к максимальному уровню происходит только в 2 раза и на 30-й день оказывается на том же уровне, что и через 1 час. Поэтому в эти ср-

ными редко расположенными клеткам Пуркинье, которые резко выделяют высокой интенсивностью включения. Неодинаковое накопление радиосеры в коре и белом веществе мозжечка наблюдал Беланже (4). Включение S^{35} в различные участки мозжечка (в единицах показания фотометра) составляло: в белом веществе 6,1, в молекулярном слое 8,2, в зернистом слое 17,3, в клетках Пуркинье 21,7. Очевидно неоднородная активность включения метионина в морфологические структуры, отражающая скорость обновления бел-

Таблица 1

Время нахожд. S^{35} в организме	Белое вещество	Кора больших полушарий	Аммонов рог	Продолго- ватый мозг	Мозжечок	Клетки Пуркинье	Эпителий сосудист. сплет. мозга
1 час.	2,6	6,3	9,0	9,5	10,1	12,2	16,5
6 час.	6,1	13,2	15,4	14,5	17,3	21,7	21,7
30 дней	2,6	3,4	5,1	4,2	5,2	6,0	4,7

и распределение изотопа в различных структурах становится более равномерным, что отчетливо видно на микрофотограммах следовых автографов в мозжечке и аммоновом роге (рис. 1Е, Ж) на 30 день после введения изотопа. Медленное исчезновение аминокислоты из ткани головного мозга подтверждается также и наличием изотопа в крови и печени экспериментальных животных в течение длительного времени. На 40 день после введения изотопа радиоактивность крови печени составляет 10% к максимальному.

Включение S^{35} в ткань головного мозга животных других возрастных групп в различные сроки после введения изотопа повторяет ту же неоднородность накопления его различными отделами мозга, что и у взрослых крыс. Однако у новорожденных и 5-дневных животных включение S^{35} в кору полушарий и мозжечок происходит в меньших количествах, чем у взрослых крыс, на 10—15%. Накопление метионина в белом веществе мозга у крыс этих возрастных групп в 1-го часа после введения его находится на одинаковом уровне со взрослыми крысами, что видно из рис. 3. Меньшая активность включения метионина в различные отделы головного

мозга 5-дневных и новорожденных крыс, вероятно, связана с уровнем дифференцировки нейронов и соответствует морфологическим различиям их. Первальные клетки мозга новорожденных и 5-дневных животных отличаются от взрослых плотностью расположения, меньшими размерами ядер и цитоплазмы и меньшим количеством хроматофильного вещества. У 10-дневных крыс нейроны мозга по форме и размерам сходны со взрослыми, но обладают повышенной базофилией цитоплазмы, а по включению S^{35} оказываются одинаковыми со взрослыми.

Обнаруженная неоднородность распределения метионина в головном мозге взрослых крыс является закономерной для всех возрастных групп. Она отражает динамику интенсивности белкового обмена и функциональную активность различных морфологических структур головного мозга.

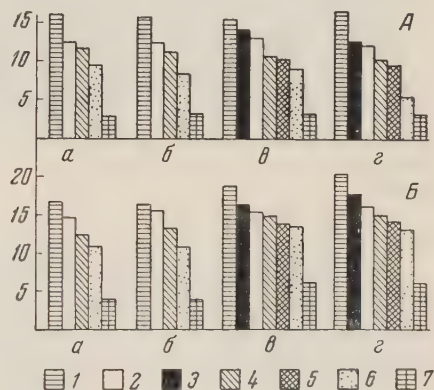


Рис. 3. Сравнительная интенсивность включения S^{35} в головном мозге в период постнатального развития крыс. а — новорожденные, б — 5-дневные, в — 10-дневные, г — взрослые крысы; А — через час после введения, Б — через 24 часа после введения изотопа; 1 — сосудистое сплетение мозга, 2 — мозжечок, 3 — клетки Пуркинье, 4 — продолговатый мозг, 5 — аммонов рог, 6 — кора, 7 — белое вещество

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Палладин, Биохимические процессы в головном мозгу при различных функциональных состояниях, 1955. ² Г. Е. Владимиров, Функциональная биохимия мозга, Изд. АН СССР, 1954. ³ Е. М. Крепс и др., Журн. высш. нервн. деят., 1, 46 (1952). ⁴ L. F. Belanger, Anat. Rec., 124, 3, 555 (1956).

Действительный член АМН СССР Н. Г. ХЛОПИН и Н. М. ЧИСТОВА

ФОСФАТАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭНДОТЕЛИЯ В ТКАНЕВЫХ КУЛЬТУРАХ

После разработки методики, позволяющей регулярно получать энергичный рост и пролиферацию эндотелия в эксплантатах из крупных кровеносных сосудов взрослых кроликов, установления его гистотипических свойств и тканевой специфичности, в частности стойких качественных отличий от клеток соединительной ткани (¹⁻³), встало на очередь дальнейшее возможно тщательное и разностороннее изучение этой весьма своеобразной ткани.

В предыдущей работе (⁴) были изложены результаты некоторых гистофизиологических наблюдений над эксплантатами эндотелия.

Как показали наши упомянутые выше опыты, крупные вены оказались особенно удобным объектом для получения значительного количества эндотелиальных культур, отличающихся характерным ростом, который может быть продлен с помощью регулярных пассажей и смен жидкой фазы питательной среды довольно длительное время (до 2—4 мес.) и сохранял при этом свой гистотипический эндотелиальный характер.

Настоящее сообщение содержит результаты гистохимического исследования щелочной и кислой фосфатазы в эндотелиальных культурах из задней полой вены взрослых кроликов.

По имеющимся данным, эндотелий мелких кровеносных сосудов и капилляров обладает в нормальных условиях значительной, хотя и не одинаковой в разных случаях и состояниях, фосфатазной активностью (⁵⁻⁷). Учитывая важную роль этих ферментов в метаболизме клеток, недостаточную изученность фосфатазной активности в тканевых культурах (⁸⁻¹⁰) и отсутствие в доступной литературе данных о фосфатазах в эндотелии крупных кровеносных сосудов, растущем вне организма, можно считать излагаемый ниже фактический материал заслуживающим внимания.

Частицы вен высаживались во флаконы в разведенную куриную кровяную плазму с добавлением куриного эмбрионального экстракта. Жидкая фаза состояла из смеси кровяной сыворотки кроликов или человека групп

Рис. 1. Положительная реакция на щелочную фосфатазу по Гомори. Участок эндотелиальной зоны роста. 19-дневная культура из задней полой вены 10-месячного кролика (6 дней после пассажа с вырезанием). Холодный 80% спирт. Инкубация 16 час. Тотальный препарат. Микрофото. 300 X

Рис. 2. Реакция на щелочную фосфатазу по Гомори. Участки эндотелиальной зоны роста. Холодный 80% спирт. Инкубация 20 час. Тотальные препараты. Микрофото. 900 X. а — 9-дневная культура из задней полой вены 10-месячного кролика. Положительная реакция в местах клеточных границ. б — 19-дневная культура из задней полой вены 10-месячного кролика. Митоз. Положительная реакция в хромосомах

Рис. 3. Реакция на кислую фосфатазу по Гомори. Участки эндотелиальной зоны роста. 15-дневная культура из задней полой вены годовалого кролика (5 дней после пассажа с вырезанием). Холодный 80% спирт. Инкубация 2 часа. Тотальные препараты. Микрофото. а — положительная реакция в интеркинетических ядрах. 600 X; б — метафаза и в — телофаза митоза; в — почерневшее тельце Флемминга; отрицательная реакция в хромосомах, положительная реакция в интеркинетических ядрах 900 X

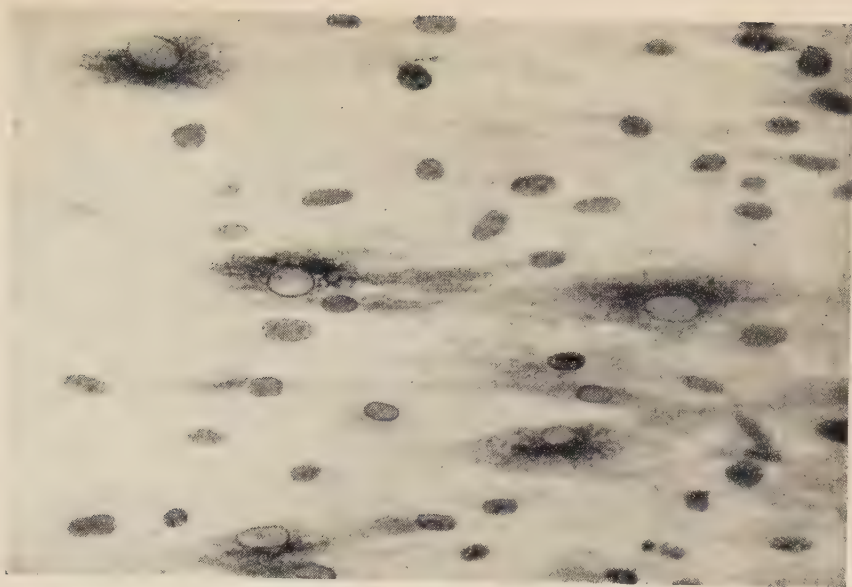
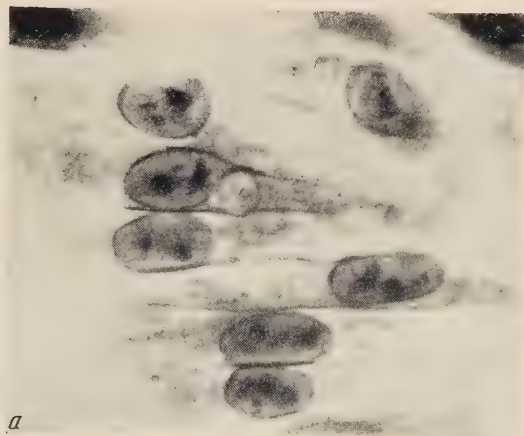
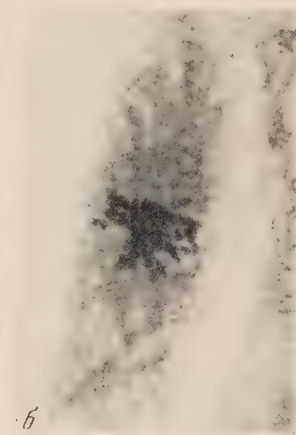


Рис. 1

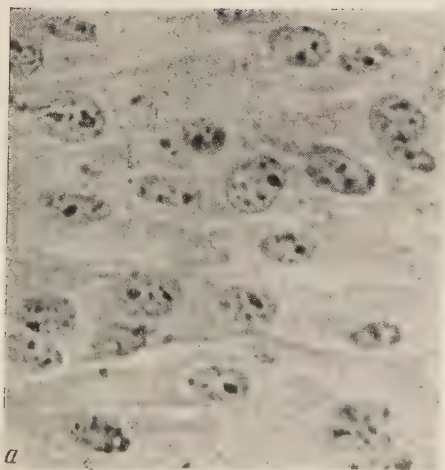


a

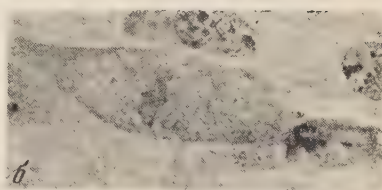


б

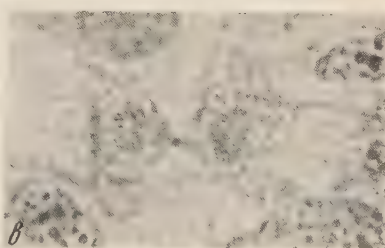
Рис. 2



a



б



б

Рис. 3

АВ и небольшого количества куриного эмбрионального экстракта, разведенных жидкостью Тироде. Смена жидкой фазы производилась каждые 3—4 дня, пассажи с вырезанием — через 2—3 недели. Для исследования использовались, как и ранее (⁴), эксплантаты разного возраста с обширной зоной роста, большая периферическая часть которой состояла только из эндотелия, без примеси других тканей.

Культуры были фиксированы в течение суток охлажденным 80% спиртом или 10% нейтральным формалином в рефрижераторе и после кратковременной промывки в дистиллированной воде обработаны по Гомори. Дробная инкубация в субстрате с глицерофосфатом натрия при pH 9,3—9,4 с медианальным буфером от 6 до 24 час. и при pH 5—6 с ацетатным буфером — от 30 мин. до 4 час. Контрольная инкубация в субстрате без глицерофосфата не давала положительной реакции. После обработки сернистым аммонием из культур были приготовлены тотальные препараты в глицерин-желатине или после обезвоживания абсолютным спиртом и просветления ксилолом — в канадском бальзаме. Некоторые культуры (после обработки рибонуклеазой или без нее) окрашивались гематоксилином Карацци или азур-эозином. Применялась также нуклеальная реакция по Фельгену.

После обработки на щелочную фосфатазу эндотелиальная зона роста всегда давала положительную реакцию, которая в разных местах одной и той же культуры и в разных клетках была выражена в неодинаковой степени.

После 1—2-часовой инкубации намечалось слабое потемнение. Ясная реакция получалась после инкубации в течение 12—16 час. Через 20—24 часа она становилась еще интенсивнее при той же локализации. В цитоплазме части клеток имелось много темных гранул, содержащих сернистый свинец; в других элементах окраска цитоплазмы была светлее или почти отсутствовала. Клетки с сильной положительной реакцией в цитоплазме располагались попеременно со слабоокрашенными (рис. 1). Нередко группы клеток с сильнозачерненной цитоплазмой были вкраплены в участки зоны роста со светлоокрашенной и даже почти бесцветной цитоплазмой. Местами получался ясный темный рисунок клеточных границ (рис. 2 а). Они были прямыми и по форме отличались от границ, полученных в таких же культурах методом серебрения. Отчего это зависит, пока сказать трудно. Ядра были всегда окрашены, хотя и по-разному. В них окраска наступала раньше, чем в цитоплазме. В интеркинетических ядрах интенсивно чернилась оболочка, образуя ясный контур; содержимое окрашивалось с разной интенсивностью. Обычно на общем потемневшем фоне отчетливо выступали интенсивно окрашенные ядрышки неодинаковых размеров и формы (рис. 1, 2 а), — такие же, как на препаратах, окрашенных гематоксилином или хромовым лаком галлоцианина, — и местами мелкая зернистость, подобная той, которая красится по Фельгену. Часть ядер в культурах, росших более 2—3 недель без пассажей с вырезанием, отличалась при темном контуре необычно светлым, почти или совершенно бесструктурным содержимым, лишенным ядрышек (рис. 1). Очевидно, это были те же самые бесструктурные ядра, которые видны в культурах эндотелия на тотальных препаратах, окрашенных гематоксилином.

Параллелизма между интенсивностью реакции в цитоплазме и содержанием интеркинетических ядер не наблюдалось. Наоборот, особенно сильную реакцию на щелочную фосфатазу давала цитоплазма клеток со светлыми бесструктурными ядрами.

Во время митоза при обработке на щелочную фосфатазу очень интенсивно чернятся хромосомы (рис. 2 б), что неоднократно отмечали многие авторы. В работах 50-х годов положительную реакцию на щелочную фосфатазу в ядрах, в частности почернение хромосом при митозе, обычно трактуют как артефакт, обусловленный вторичной адсорбцией, так как диазокрасители на многих объектах не дают в ядрах положительной реакции на щелочную фосфатазу (¹¹, ¹²).

Применение ацетатно-свинцового метода Гомори для обнаружения кислой фосфатазы дало существенно иные результаты. После 30-минутной инкубации получается слабое потемнение интеркинетических ядер, цитоплазма остается неокрашенной. После часовой и особенно 2-часовой инкубации реакция в ядрах получается более интенсивная. Кроме того, местами делается заметным потемнение цитоплазмы. Оно очень усиливается после 4-часовой инкубации и становится более диффузным. После 2-часовой инкубации, которая в наших опытах давала наилучшие результаты, интеркинетические ядра, имея резкий контур, не обнаруживают почернения оболочки. Их содержимое красится по-разному. Ядрышки в подавляющем большинстве ядер хорошо различимы (рис. 3 а, б), но интенсивность их окраски неодинакова. Иногда они не темнее окружающего фона, хотя и видны, иногда же темнее его. Однако они не бывают черными, а лишь светло- или темно-коричневыми. Часто окраска фона ядер несплошная, так как в них хорошо различимы мелкие совершенно светлые точки и темные глыбки.

При переходе клеток в митотическое состояние положительная реакция в ядрах на кислую фосфатазу исчезает. В клетках, находящихся в метафазе, и телсфазе, на препаратах, заключенных в бальзам, митотическая фигура почти или совершенно не различима на фоне клеточного тела. После заключения в глицерин удается рассмотреть неокрашенные хромосомы благодаря их другому, чем у цитоплазмы, показателю преломления.

После длительной инкубации иногда наблюдается очень слабое потемнение хромосом, которые, однако, часто представляются более светлыми, чем цитоплазма. Заметного усиления потемнения цитоплазмы во время митоза обычно не происходит.

Описанные выше данные, касающиеся положительной реакции на щелочную фосфатазу в интеркинетических ядрах и хромосомах митотических фигур, в общем совпадают с литературными. В отношении того, отражают ли они в какой-то мере истинную локализацию фермента или являются артефактами, полученными в результате вторичной адсорбции, справедливо все те сомнения, которые высказываются исследователями в работах последнего времени (¹¹, ¹²).

Правда, при гистохимическом выявлении щелочной фосфатазы в тканевых культурах методом Гомори вероятность интенсивной вторичной окраски ядер в результате перераспределения продуктов реакции не представляется очень вероятной. Однако без дальнейшего исследования культур эндотелия на фосфатазную активность с применением диазокрасителей определенное суждение было бы преждевременным. В отношении первичной, т. е. истинной, локализации кислой фосфатазы в ядрах приведенные выше результаты представляются достоверными.

В пользу этого говорит то обстоятельство, что в тех же самых препаратах, в которых интеркинетические ядра сильно темнеют и дают интенсивную положительную реакцию на кислую фосфатазу, по соседству находятся клетки на разных стадиях митоза с почти или совершенно бесцветными хромосомами.

Это заставляет думать, что кислая фосфатазная активность нуклеопротеидов ядра очень сильно изменяется на разных стадиях жизненного цикла клеток. Будучи высокой в интеркинезе, она, в противоположность некоторым данным (¹³), исчезает у дезоксирибонуклеопротеидов хромосом во время митоза.

Сопоставление препаратов, обработанных разными методами, указанными выше, заставляет думать, что укрупненные в условиях эксплантации ядрышки интеркинетических ядер эндотелия содержат не только РНК, но и ДНК.

Если исходить из представлений В. А. Энгельгардта, что сами клеточные структуры обладают ферментной активностью (¹⁴), приведенная выше трактовка наблюдений над кислой фосфатазой в ядрах и хромосомах становится весьма вероятной.

Обращает на себя внимание то, что в очень обстоятельной работе А. Преснова (⁷), методические указания которой мы с успехом использовали, ничего не говорится о кислой фосфатазе в хромосомах во время митоза, хотя неоднократно отмечается положительная реакция на кислую фосфатазу в интеркинетических ядрах.

Это не может не навести на мысль, что этот автор не получал в своих препаратах, обработанных по Гомори на кислую фосфатазу, положительной реакции в ядрах во время митоза, но не фиксировал на этом своего внимания. А ведь в его материале, например в эпителии кишечных крипт, несомненно были многочисленные митозы.

Институт онкологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
2 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Г. Хлопин, Н. М. Чистова, ДАН, **114**, 425 (1957). ² Н. Г. Хлопин, Докл. АН СССР, **114**, 13 (1957). ³ Н. Г. Хлопин, Арх. анат., гистол. и эмбриол., **35**, № 1, 13 (1958). ⁴ Н. Г. Хлопин, Н. М. Чистова, ДАН, **119**, 803 (1958). ⁵ G. G o m o r i, J. Cell. and Comp. Physiol., **17**, 71 (1941). ⁶ Ch. N o b a c k, G. P a f f, Anat. Rec., **109**, 71 (1951). ⁷ М. А. Преснов, Журн. общ. биол., **15**, № 5, 321 (1954). ⁸ E. W i l m e r, J. Exp. Biol., **19**, 11 (1942). ⁹ G. L e v i, A. F a j e r, Linc. Rend. Sci., **11**, 115 (1956). ¹⁰ E. H e n r i c h s e n, Exp. Cell. Res., **11**, 115 (1956). ¹¹ G. G o m o r i, J. Lab. and Clin. Med., **37**, 526 (1951). ¹² Э. Пирс, Гистохимия, ИЛ, 1956. ¹³ А. А. Савиновская, ДАН, **116**, 1018 (1957). ¹⁴ В. А. Энгельгардт, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 182 (1945).

З. В. ЛЕБЕДЕВА

ВЛИЯНИЕ ЧУЖЕРОДНОЙ ПЫЛЬЦЫ НА ПРОЦЕСС ОПЛОДОТВОРЕНИЯ У КУКУРУЗЫ

(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 15 V 1958)

В последнее время большое внимание уделяется изучению влияния чужеродной пыльцы на опыление, оплодотворение и потомство перекрестно- и самоопыляющихся растений (¹⁻⁵). По данным этих работ, добавочное чужеродное опыление влияет на инцухт-депрессию, ослабляя ее, а в некоторых случаях может даже полностью ее ликвидировать. В литературе имеются также данные, касающиеся физиологии этого явления (⁶⁻⁸). Известно, что влияние, сходное с влиянием пыльцы далеких видов, оказывают некоторые искусственные препараты, вещества высокой физиологической активности, типа ферментов, витаминов, ауксинов. Тот факт, что искусственные препараты оказывают влияние, сходное с влиянием дополнительной нанесенной на рыльца чужеродной пыльцы, показывает, что влияние пыльцы на потомство осуществляется не только путем объединения структурных элементов, но и путем воздействия на обмен веществ в женской репродуктивной системе. Биохимические процессы, происходящие в тканях пестика сразу же после попадания чужеродной пыльцы, могут влиять на весь процесс оплодотворения и на жизнеспособность потомства. Поскольку влияние веществ высокой физиологической активности на самоопыление перекрестников аналогично влиянию чужеродной пыльцы, а содержание их в пыльце чрезвычайно велико, вероятно, именно они, в первую очередь, определяют эффект действия чужеродной пыльцы.

Среди перекрестников кукуруза является почти единственным растением, у которого инцухт используется в производственных целях. Поэтому изучение явления инцухт-депрессии у кукурузы имеет большое практическое значение.

Целью настоящей работы является изучение инцухт-депрессии у кукурузы в год опыления. В 1956 и 1957 гг. была проведена работа по самоопылению кукурузы с добавлением пыльцы растений различных видов. Работа проводилась в 1956 г. на сортах: Грушевская (ростовской репродукции), Безенчукская 41, Белоярое пшено и межсортном гибриде ИГАН 1; в 1957 г. на сорте Безенчукская 41 и гибриде ИГАН 1. Для доопыления применялась живая свежая пыльца ржи, конопли, тыквы, подсолнечника, их смесь и убитая спиртом пыльца конопли и подсолнечника. Убивалась чужеродная пыльца 96% спиртом в течение 12 час. В ряде вариантов вместо добавления чужеродной пыльцы применялось предварительное опрыскивание рылец кукурузы перед самоопылением (за 12 час. до опыления) водным раствором амида α -нафтилуксусной кислоты очень слабых концентраций. Чужеродная пыльца наносилась одновременно и в смеси с собственной пылью кукурузы в объемном соотношении: 3/4 своей и 1/4 чужой. Вся работа проводилась под пергаментными изоляторами, кроме варианта «свободное опыление». Опытные и контрольные растения опылялись в одном и том же возрасте, на 3—4 день после появления рылец. Каждый вариант

о каждому сорту был представлен пятью растениями, а контроли — де-
 ятью. Всего было опылено 540 початков. Работа проводилась по следую-
 щей схеме:

Схема опыления в 1956—1957 гг.

самоопыление + пыльца ржи	Самоопыление + амид α -нафтилуксусной кис-
самоопыление + пыльца конопли	лоты ($1:10^{-5}$)
самоопыление + пыльца тыквы	Самоопыление + амид α -нафтилуксусной кис-
самоопыление + пыльца подсолнечника	лоты ($1:10^{-7}$)
самоопыление + пыльца ржи, конопли,	Самоопыление + амид α -нафтилуксусной кис-
тыквы, подсолнечника	лоты ($1:10^{-9}$)
самоопыление + убитая пыльца конопли	Самоопыление + дистиллированная вода
самоопыление + убитая пыльца подсолне-	Самоопыление
чника	Внутрисортное опыление
опыление только живой пылью конопли	Свободное опыление

Результаты работы за два года представлены в табл. 1—3.

Данные табл. 1 показывают, что в большинстве случаев добавление
 чужеродной пыльцы способствовало увеличению завязывания зерна
 по сравнению с чистым самоопылением. Исключение составляет вариант
 с добавлением к пыльце кукурузы сложной смеси из пыльцы ржи, конопли,
 тыквы, подсолнечника. В наших опытах добавление сложной смеси пыльцы

Таблица 1

Влияние живой чужеродной пыльцы на завязывание зерна при самоопылении кукурузы
 Урожай 1956 и 1957 гг.

Сорт	Число зерен на 1 початок *															
	самоопыление + пыльца										контроли					
	ржи		конопли		подсолнеч-ника		тыквы		их смесь		самоопы-ление		внутри-сорт. опы-ление		свободное опыление	
	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.
Безенчук- кая 41	438 176	372 151	351 141	249 119	310 124	327 132	366 147	308 125	240 96	260 105	249 100	247 100	311 124	308 125	456 183	393 159
ИГАН 1	—	225 169	269 201	197 148	301 225	272 204	330 246	266 200	121 90	131 98	134 100	133 100	279 208	269 202	358 267	376 273

* В табл. 1—3 над чертой — абсолютное, под чертой в процентах к данным по са-
 моопылению.

не только не дало положительного результата, но, наоборот, несколько
 понизило завязывание зерна по сравнению с чистым самоопылением. Таким
 образом, мы встретились с фактом, когда те же самые компоненты сложной
 смеси, каждый из которых в отдельности дал различный положительный
 эффект, при совместном нанесении дают совершенно другие результаты.

Табл. 2 дает представление о влиянии чужеродного доопыления на вес
 початка при самоопылении кукурузы. Все початки, полученные в резуль-
 тате добавления к собственной пыльце кукурузы пыльцы других видов,
 по своему весу превышают контроль (самоопыление) у сорта Безенчукская
 41 на 40% и более и у гибрида ИГАН 1 — на 100—180%.

Как уже указывалось, в наших опытах был ряд вариантов с добавлением
 к пыльце кукурузы пыльцы конопли и подсолнечника, убитой спиртом, и
 предварительным опрыскиванием рылец водным раствором амида α -наф-
 тилуксусной кислоты, очень слабых концентраций ($1:10^{-5}$, $1:10^{-7}$,
 $1:10^{-9}$). Полученные данные представлены в табл. 3.

Данные табл. 3 говорят, что эффект действия убитой (спиртом) пыльцы
 значительно снижается по сравнению с живой. Убитая пыльца конопли

Таблица 2

Влияние живой чужеродной пыльцы на вес початка при самоопылении кукурузы
Урожай 1957 г.

Сорт	Вес сухого початка в г							
	самоопыление + пыльца					контроли		
	ржи	конопли	тыквы	подсолнечника	их смесь	самоопыление	внутри-сорт. опыление	свободное опыление
Безенчукская 41	52,1 160	45,7 141	47,5 146	46,0 142	39,5 122	32,5 100	46,2 142	58,9 181
ИГАН 1	67,8 282	52,0 217	69,0 289	67,9 282	30,1 126	24,0 100	53,7 224	101,8 424

и подсолнечника также способствует увеличению завязывания зерна, в данном случае превышение над контролем (самоопылением) по сорту Безенчукская 41 составляет 9—16%, а по гибриду ИГАН 1 20—58%, в зависимости от года.

Таблица 3

Влияние убитой чужеродной пыльцы и амида α -нафтилукусной кислоты на завязывание зерна при самоопылении кукурузы

Сорт	Число зерен на 1 початок													
	контроль — самоопы- ление		самоопыление + дополнительный фактор										дистил- лиров. вода	
			убитая пыльца конопли		убитая пыльца подсолн.		амид α-нафтилуксусной кислоты							
							1 : 10 ⁻⁸		1 : 10 ⁻⁹		1 : 10 ⁻⁹			
	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.	1956 г.	1957 г.
Безенчук- ская 41	249 100	247 100	289 116	269 109	278 111	275 112	215 92	228 92	264 113	270 108	297 119	273 110	234 94	251 102
ИГАН 1	134 100	133 100	207 154	159 120	212 158	161 121	182 129	148 104	198 140	156 110	217 156	160 113	137 101	130 97

В табл. 3 представлены также результаты предварительного опрыскивания рылец кукурузы водным раствором амида α -нафтилукусной кислоты различных концентраций с последующим самоопылением. Для сравнения проводилось предварительное опрыскивание рылец дистиллированной водой. Как видно из таблицы, наилучшей концентрацией оказалась 1 : 10⁻⁹, т. е. самая слабая. В этом случае контроль (самоопыление) превышен на 10—19% по сорту Безенчукская 41 и на 13—56% по гибриду ИГАН 1. Таким образом, убитая чужеродная пыльца оказывает влияние, аналогичное воздействию искусственного препарата — амида α -нафтилукусной кислоты.

Известно, что пыльца различных растений очень богата веществами высокой физиологической активности — витаминами, ферментами, ауксинами, к которым относится амид α -нафтилукусной кислоты. Возможно, что влияние чужеродной пыльцы на самоопыление кукурузы в какой-то степени обусловлено наличием в пыльце гетероауксина, поскольку они сами по себе оказывают сходное воздействие, но очевидно также, что это влияние обусловлено не только гетероауксином, но и какими-то другими физиологически активными веществами, так как живая пыльца оказывается значительно более активной, чем убитая спиртом. В литературе имеются указания, что если физиологические вещества пыльцы каким-либо образом инактивируются, например, кипячением, то эффект действия пыльцы значитель-

но снижается (⁷, ⁸). Подобное явление можно наблюдать и в наших опытах, когда пыльца конопли и подсолнечника, убитая спиртом, давала значительно меньший эффект, чем живая пыльца тех же видов. Гетероауксин спиртом не разрушается, но некоторые витамины и ферменты теряют свои свойства.

Анализируя материал табл. 1—3, можно сделать следующие заключения:

1. Различные по происхождению сорта по-разному реагируют на самоопыление и на добавление чужеродной пыльцы. Межсортовой гибрид ИГАН 1 гораздо сильнее депрессирует при вынужденном самоопылении, чем сорт Безенчукская 41, поэтому участие чужеродной пыльцы при самоопылении гибрида ИГАН 1 гораздо эффективнее, чем сорта Безенчукская 41. В то время как участие чужеродной пыльцы при самоопылении ИГАН 1 дало прибавку на 100% и более по числу зерен на початок и на 190% по весу початка, у Безенчукской 41 прибавка составляла не более чем 40—50% по числу зерен на початок и 40—60% по весу початка по сравнению с чистым самоопылением. ИГАН 1, как более гетерозиготный, депрессирует сильнее, чем Безенчукская 41.

2. Пыльца растений различных видов по-разному влияет на самоопыление кукурузы. Пыльца, наиболее благоприятно действующая на оплодотворение у одного сорта, может оказаться менее благоприятной для другого. Примером может служить пыльца ржи, которая у сорта Безенчукская 41 за два года дала наилучшие результаты, а у гибрида ИГАН 1 более эффективной была пыльца подсолнечника и тыквы.

3. Чужеродное доопыление не всегда благоприятно влияет на процесс оплодотворения. В наших опытах наблюдалось такое явление, когда пыльца растений тех же видов не оказывала положительного влияния в том случае, если она наносилась в сложной смеси: собственная пыльца кукурузы + +пыльца ржи, конопли, тыквы и подсолнечника,—хотя каждый из компонентов этой смеси сам по себе оказывает определенное стимулирующее влияние на самооплодотворение у кукурузы. Возможно, что некоторые компоненты пыльцесмеси являются антагонистами; известно, что пыльца одного вида может угнетать прорастание и жизнедеятельность пыльцевых зерен другого вида, даже если при этом она сама и не прорастает (⁸). В данном случае, очевидно, играют роль взаимодействия между пыльцевыми зернами кукурузы и доопылителей, с одной стороны, и между всем комплексом пыльцы и пестиком кукурузы — с другой.

4. Убитая пыльца конопли и подсолнечника также способствует увеличению завязывания зерна, но в меньшей степени, чем живая. Аналогичным образом действует раствор амида α -нафтилуксусной кислоты.

5. Попадая на рыльца кукурузы, пыльца далеких видов едва ли может прорасти, тем более участвовать в слиянии гамет; оплодотворение происходит за счет элементов собственной пыльцы кукурузы. Однако физиологические вещества чужеродной пыльцы не могут не вступать в общий обмен веществ с пыльцой и пестиком кукурузы, а, следовательно, не могут не оказывать физиологического влияния на процесс оплодотворения в целом и на развитие семени.

Выражаю благодарность акад. ВАС ХНИЛ И. Е. Глущенко за руководство настоящей работой.

Институт генетики
Академии наук СССР

Поступило
14 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Бабаджанян, Агробиология, № 5 (1950). ² Н. В. Турбин, Е. Н. Богданова, Вестн. ЛГУ, сер. биол. и геогр. наук, № 4 (1953). ³ А. А. Авакян, М. Ястреб, Агробиология, № 5 (1948). ⁴ И. М. Поляков, ДАН, 69, № 1 (1949). ⁵ А. Е. Коварский, Е. М. Гуляева, Сборн. работ по изучению кукурузы в Молдавии, М., 1955. ⁶ Е. А. Бритиков, Тр. Инст. физиол. раст. АН СССР, 8, в. 2 (1954). ⁷ Е. А. Бритиков, Р. Н. Лащенко, В. Я. Виссарионова, Физиол. раст., 2, в. 5, 432 (1955). ⁸ Л. Г. Арутюнова, Агробиология, № 3 (1952). ⁹ И. Н. Голубинский, ДАН, 53, № 1 (1946).

В. А. СТРУННИКОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ДВУХОТЦОВСКИХ АНДРОГЕНЕТИЧЕСКИХ ГИБРИДОВ У ТУТОВОГО ШЕЛКОПРЯДА

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 10 V 1958)

В тридцатых годах текущего столетия у тутового шелкопряда был открыт экспериментальный андрогенез (¹, ²). Разработанные методы позволяют сейчас в некоторой части яиц тутового шелкопряда выключать женское ядро из процесса оплодотворения и стимулировать эмбриональное развитие яйца за счет ядра дробления, образованного слиянием двух семенных ядер. Развившиеся из таких яиц особи повторяют признаки своего отца, включая и пол.

Количество вылупившихся андрогенетических личинок от общего числа яиц, взятых в опыт, в начале исследований составляло доли процента, а затем по мере совершенствования методики достигло нескольких процентов, и только в последних наиболее успешных наших опытах выход андрогенетических личинок доведен до 20—30%. Однако андрогенетические личинки и этих успешных опытов отличаются от нормальных значительно пониженной жизнеспособностью, что осложняет проведение исследований, в которых андрогенез используется в качестве метода.

Явление депрессии при андрогенетическом развитии объясняется, помимо несовершенной методики его получения, еще и тем, что андрогенетические особи, по существу, возникают в результате самооплодотворения, происходящего вследствие слияния двух семенных ядер одного отца. Несомненно, в этом случае депрессия должна быть еще более выраженной, чем при инбридном разноможении, которое, как известно, весьма трудно переносится тутовым шелкопрядом.

Целью наших экспериментальных исследований, которым посвящено настоящее сообщение, явилось получение недепрессированных андрогенетических особей, происходящих одновременно от двух неродственных отцов. В возникновении такой своеобразной особи каждый отец должен принять участие одним семенным ядром, а мать — всем комплексом цитоплазмы, лишенной нормально функционирующего ядра.

Получение такого рода двухотцовских потомков, помимо общетеоретического интереса и повышения жизнеспособности андрогенетических особей, давало бы в руки экспериментаторов совершенно новый метод для проведения некоторых исследований (³), не выполнимых даже при андрогенетическом развитии с участием семенных ядер одного самца.

Для осуществления намеченного плана исследований прежде всего нужно было разработать способ равномерного смешения сперматозоидов двух самцов в копулятивной сумке и семеприемнике, что из-за введения семени в спермотафорах не удастся получить при обычно протекающих повторных спариваниях (⁴). Разработанный способ (⁵) заключался в том, что самцы, предназначенные для опыта, вначале спаривались на 1 час с посторонними самками и после часового отдыха вновь спаривались теперь уже с основными самками. Каждая самка спаривалась по 40 мин. подряд с двумя самцами. При такой системе спариваний в копулятивную сумку в течение

короткого времени вводилась сперма двух самцов без оболочек сперматоров, благодаря чему семеприемник равномерно заполнялся перемешанными сперматозоидами обоих самцов. Вследствие этого в некоторых гичках, при наличии естественной полиспермии, могут оказаться вместе перматозоиды двух самцов. Слияние этих сперматозоидов в ядро дробления и приведет к образованию андрогенетических особей, происходящих от двух отцов.

Для прямого генетического доказательства происхождения некоторой асти андрогенетических особей от двух отцов в опыт были взяты специально подобранные три породы тутового шелкопряда. Самки брались из елокровной породы Узбекская № 1, имеющей по факторам окраски гемоимфы формулу iiY^bY^bAa . Важным свойством этой породы, выведенной

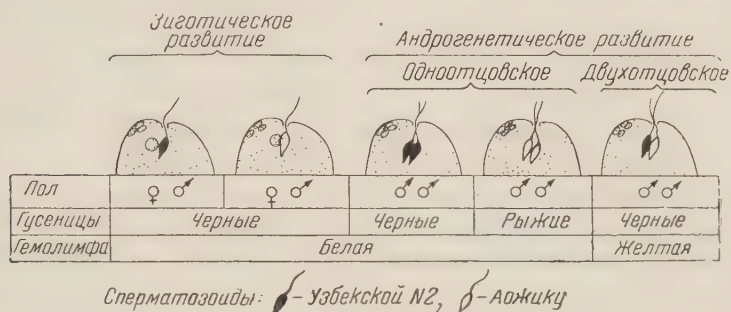


Рис. 1. Возможные комбинации зиготического и андрогенетического слияния половых гамет при двойных скрещиваниях и фенотип возникающего при этом потомства у тутового шелкопряда

ами из Багдадской популяции, являлось то, что она при скрещивании белококонными бивольтинными породами, имеющими генотип $iiy^{bu}AA$, авала белокровных и, следовательно, белококонных гибридных отомков (iiY^bY^bAa).

Первая группа самцов относилась к белококонной бивольтинной породе оожикку, отличающейся рецессивно наследуемой рыжей окраской только то вылупившихся гусениц $ch\ ch(chocolate)$; норма — черные.

Вторая группа самцов, использованных в опыте, принадлежала линии Узбекская № 2, также выделенной нами из Багдадской популяции. Эта порода также имеет белокровных гусениц и белые коконы, однако ее генотип иной (iiY^bY^bAa), и при скрещивании с белококонными бивольтинными породами ($iiy^{bu}AA$) она дает, в отличие от первой породы, желтокровных и желтококонных потомков (iiY^bY^bAa).

Каждая самка породы Узбекская № 1 согласно описанной выше методике поочередно спаривалась сначала с самцом Аожикку, а затем с самцом Узбекская № 2. Откладка и начальное развитие яиц протекали при температуре $28,4^{\circ}$. Отложенная грена делилась на две части. Меньшая часть оставлялась контролем, большая часть в возрасте 40—50 мин. подвергалась в течение 135 мин. воздушному нагреву при 40° с целью получения андрогенетического развития ⁽⁶⁾. Диапауза предотвращалась действием соляной кислоты. Вылупившиеся гусеницы делились на черных и рыжих. В 3-м возрасте в каждой группе проверялся цвет гемоимфы и пол гусениц.

На рис. 1 представлены все возможные случаи зиготического и андрогенетического развития яиц и фенотип возникающих при этом гусениц. Все нормальное зиготическое потомство должно состоять из черных в 1-м возрасте и белокровных гусениц обоего пола. Андрогенетические гусеницы, происходящие от слияния ядер самца Узбекская № 2, должны быть также в 1-м возрасте черными, белокровными, но только мужского пола; такого

акже явилось следствием гибридного (двухотцовского) происхождения андрогенетических самцов.

В других наших исследованиях ⁽⁵⁾ было показано, что несмотря на равномерное смешение сперматозоидов двух разнопородных самцов, оплодотворение яиц идет преимущественно сперматозоидами одной какой-либо породы. Сравнительно небольшое количество (18%) андрогенетических двухотцовских гибридов среди всего андрогенетического поколения, вероятно, можно объяснить этим явлением. Поэтому в заключительном опыте, оставленном с целью выяснения влияния двукратного осеменения самок на жизнеспособность андрогенетических особей, для двойных скрещиваний брались однородные самцы. В качестве такой породы была взята Аожикун с рыжей окраской вылупившихся личинок (ch ch). Бабочки-самки, гомозиготные по доминантному признаку черной окраски вылупившихся личинок (+ +), делились на две равноценные группы. Первая группа самок спаривалась однократно, самки второй группы — двукратно по ранее описанной методике. Грена, полученная от двух партий бабочек, одновременно и при одних и тех же условиях подвергалась воздействию, побуждающему к андрогенетическому развитию.

Таблица 2

Число самцов, спаривавшихся с каждой самкой	Побуждение к андрогенетич. развитию	Число яиц	Число рыжих личинок	Процент рыжих личинок к числу яиц
1 (контроль)	Не провод.	2315	1	0,04
2	Провод.	2485	33	1,30±0,1
	Не провод.	1876	2	0,10
	Провод.	2926	156	5,30±0,2

Полученные данные (табл. 2) показывают, что процент полного андрогенеза в опыте (двукратное спаривание) в 4 раза выше, чем в контроле (однократное спаривание). Хотя андрогенетических особей двухотцовского происхождения здесь нельзя определить по фенотипу, повышение жизнеспособности (частота появления андрогенетических гусениц) в опыте является дополнительным доказательством образования андрогенетического потомства в результате слияния неродственных семенных ядер.

После окончания этих опытов нами были значительно усовершенствованы способы равномерного смешения сперматозоидов не двух, а теперь уже трех-четырех самцов в копулятивной сумке и семеприемнике одной самки. Это позволит в значительно большем количестве получать двухотцовских андрогенетических гусениц как чистопородного, так и гибридного происхождения.

Среднеазиатский научно-исследовательский институт шелководства

Поступило
6 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Насимото, Bull. Imp. Seric. Exp. Stat., 8, 10 (1934). ² Б. Л. Астауров, Биол. журн., 6, 1 (1937). ³ В. А. Струнников, Шелк, 6 (1940). ⁴ Н. К. Белев, Сборн. Генетика и селекция тутового шелкопряда, 1936. ⁵ В. Струнников, Реф. Среднеазиатск. научн. инст. шелководства, 1950. ⁶ Б. Л. Астауров, Ш, 58, № 9 (1947).

В. И. УШАКОВА

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВИТАМИНА B_{12} КУЛЬТУРОЙ
BACILLUS MEGATHERIUM

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 9 V 1958)

Со времени выделения витамина B_{12} в кристаллическом виде его препараты нашли широкое применение как в медицинской практике, так и в животноводстве в качестве фактора, обеспечивающего лучший рост, развитие и воспроизводство животных (¹⁻³).

Впервые витамин B_{12} был выделен из печени, в настоящее же время его получают почти исключительно микробиологическим путем. Известен ряд микроорганизмов, способных синтезировать витамин B_{12} (⁴⁻⁶). Одни микроорганизмы весь образовавшийся витамин целиком удерживают в клетках (^{7,8}), другие к концу ферментации выделяют значительную часть витамина в среду (^{9,10}). В последнем случае при получении витамина его приходится выделять из всей культуральной жидкости, что в экономическом отношении менее удобно, чем выделение витамина из бактериальных клеток.

Нами было изучено образование витамина B_{12} культурой *Bac. megatherium* на ряде синтетических сред, а также распределение витамина между бактериальными клетками и средой.

Культура была получена из Института микробиологии Академии наук СССР и сохранялась в виде спор в ампулах в холодильнике при 4°. Посев во всех случаях проводили 24-часовой культурой с МПА. Опыты проводились на жидких средах. В качестве основного фона была взята среда следующего состава: $(NH_4)_2HPO_4$ 0,4%, Na_2SO_4 0,2%; KCl 0,08%; Mg, Са Мп, Fe, Zn и Со в виде хлоридов 50, 20, 15, 5, 5 и 10 мг/л, соответственно.

Среды разливались по 100 мл в конические колбы емкостью 500 мг. Опытные колбы помещались на круговые качалки со 150 об/мин. Температуры инкубации 30°. Начальное рН во всех опытах колебалось от 6,5 до 7,0.

Витамин B_{12} определялся микробиологическим пробирочным методом с помощью *Escherichia coli* 113-3 в качестве тест-микроба. Так как в процессе развития *Bac. megatherium* витамин B_{12} накапливается внутри клеток, то для определения содержания витамина B_{12} в клетках его извлекали из промытого бактериального осадка, полученного из определенного объема культуральной жидкости и приготовленного в виде суспензии. Количество клеток в 1 мл суспензии равно количеству клеток в 1 мл культуральной жидкости.

В некоторых же случаях проводилось определение витамина B_{12} во всей культуральной жидкости вместе с бактериальными клетками. При этом определении учитывался витамин, который находится в клетках, и витамин, который мог выделяться из клеток в среду, т. е. определялась общая продуктивность клеток.

Бактериальная масса определялась взвешиванием бактериального осадка, доведенного до постоянного веса.

Первая серия опытов была поставлена на среде с глюкозой, добавленной к основному фону в количестве 2%. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Время от начала опыта, час.	рН	Потреблено сахара, г/100 мл	Биомасса, г/100 мл	В ₁₂ , γ			
				в клетках, содерж. в 100 мл среды	в 100 мл культур. жидк.	в 1 г клеток	общая продуктивность
0	7,02	1,78					
16	5,04	0,43	0,148	1,5	1,6	10,13	10,81
30	4,53	0,56	0,158	0,50	1,6	3,16	10,12
144	4,47	0,52	0,160	0,52	1,6	3,25	10,00

Из табл. 1 видно, что развитие *Vac. megatherium* почти полностью прекращается к 16 час. из-за сильного подкисления среды. Величина биомассы лишь незначительно увеличивается к 30 час., оставаясь в последующие часы без изменений. Спорования и связанного с ним лизиса культуры на данной среде не наблюдалось. Количество витамина, находящееся в клетках, резко уменьшается к 30 час., в то время как количество витамина во всей культуральной жидкости, а следовательно, и общая продуктивность клеток, не изменяются.

По-видимому, в условиях сильно подкисленной среды проницаемость клеточной оболочки в отношении витамина В₁₂ увеличивается, и мы наблюдаем явление выхода большей части витамина из бактериальных клеток в среду.

Был также поставлен опыт на среде основной фон + глюкоза (2%), но в среду для поддержания рН на уровне, благоприятном для развития *Vac. megatherium*, было добавлено 0,5% мела. Мел стерилизовался отдельно от среды. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Время от начала опыта, час.	рН	Потреблено сахара, г/100 мл	Биомасса, г/100 мл	В ₁₂ , γ	
				в 100 мл культур. жидк.	общая продуктивность 1 г клеток
0	7,14	1,78			
25	6,00	0,41	0,136	1,5	11,02
30	5,65	0,81	0,290	3,2	11,03
48	6,47	1,52	0,374	4,0	10,69

Действительно, добавление мела в количестве 0,5% удерживает рН в течение 48 час. на уровне, благоприятном для развития *Vac. megatherium*. К 48 час. потребляется почти весь сахар и накапливается значительная биомасса. По мере накопления биомассы пропорционально увеличивается количество витамина В₁₂ в культуральной жидкости. Общая же продуктивность клеток в течение этого времени остается почти постоянной. На среде с добавлением мела к 56 час. значительное количество клеток споруются. Лизис культуры наступает несколько позже.

Таким образом, при добавлении мела к среде основной фон + глюкоза (2%) накапливается значительное количество биомассы и витамина В₁₂, культура хорошо спорует. Вместе с тем, изучить некоторые закономерности образования витамина В₁₂ на такой среде затруднительно, так как мел мешает определению витамина непосредственно в клетках.

В последующих опытах мы применили ряд органических кислот, которые вместе с глюкозой в виде натриевых солей добавлялись к среде основного фона. В этих условиях при потреблении кислот не будет резкого падения рН, что обеспечит накопление значительной биомассы, а следовательно, и витамина В₁₂.

Так был поставлен опыт на среде основной фон + глюкоза (2%) + молочная кислота (0,5%) в виде натриевой соли.

Результаты опыта сведены в табл. 3.

Таблица 3

Время от начала опыта, час.	рН	Потреблено сахара, г/100 мл	Биомасса, г/100 мл	В ₁₂ , γ		Молочная кисл., 100 мл	Спорообразов.
				в клетках, содерж. в 100 мл среды	в 1 г клеток		
0	6,70	1,90				0,496	
24	5,84	0,52	0,264	3,1	11,74	0,239	—
48	7,00	1,49	0,440	6,2	14,09	0,077	—
60	7,35	1,74	0,256	6,2	24,21	0,045	Споры
72	7,35	1,86	0,258	6,2	24,03	0,033	»

При добавлении к среде 0,5% молочной кислоты в виде натриевой соли мы действительно не имеем резкого падения рН. В течение 72 час. рН остается на уровне, благоприятном для развития *Vac. megatherium*. К 72 час. сахар и молочная кислота практически полностью потребляются.

Уменьшение количества биомассы к 60—72 час. обусловливается полным лизисом культуры. 60- и 72-часовые культуры состоят сплошь из спор, хотя встречаются единичные клетки *Vac. megatherium*. Необходимо отметить, что хотя биомасса в связи с лизисом культуры падает, количество витамина в клетках содержащихся в единице объема среды, не изменяется. Это указывает на то, что при лизисе культуры весь или почти весь витамин, синтезированный клетками, переходит в споры. А так как масса спор меньше массы клеток, то количество витамина, приходящееся на 1 г вегетативных клеток, значительно ниже количества витамина, приходящегося на 1 г спор. Так, в 48-часовой культуре на 1 г клеток приходится 14 γ витамина В₁₂, в то время как в 60- и 72-часовых культурах на 1 г спор приходится 24 γ.

Следовательно, споры являются более высококонцентрированным источником витамина В₁₂, чем клетки.

Если в среде основного фона с 2% глюкозы добавить 4% молочной кислоты в виде натриевой соли, то *Vac. megatherium* за 6 суток почти полностью потребляет молочную кислоту. Спорования и лизиса культуры на такой среде в течение 10 суток не было. Выделения витамина В₁₂ из клеток в среде также не наблюдалось.

Таким образом, повышенное содержание молочной кислоты в среде устраняет спорообразование.

Кроме того, были поставлены опыты на среде основной фон + глюкоза (2%) + янтарная кислота (0,5%) в виде натриевой соли. Из предварительных опытов выяснилось, что янтарная кислота в количестве 0,5% почти полностью потребляется к 40 час. В табл. 4 представлены данные по образованию витамина В₁₂ на среде с янтарной кислотой.

Таблица 4

Время от начала опыта, час.	рН	Потреблено сахара, г/100 мл	Биомасса, г/100 мл	В ₁₂ , γ		Спорообразов.
				в клетках, содерж. в 100 мл среды	в 1 г клеток	
0	6,97	1,92				
34	7,07	1,57	0,450	5,0	11,11	—
44	7,90	1,69	0,440	9,2	20,90	90% клеток имеют споры
60	8,25	1,92	0,340	8,8	28,39	Лизис, споры
72	8,91	1,92	0,228	8,6	37,71	

На среде с янтарной кислотой в течение первых 34 час. происходит постепенное накопление биомассы. В последующие часы величина биомассы остается без изменений вплоть до наступления лизиса культуры, который начинается после 44 час. В 44-часовой культуре до 90% клеток заспоровалось, но лизиса культуры нет.

60-часовая культура значительно лизировалась, 72-часовая состоит сплошь из спор. При наступлении лизиса культуры, связанного со спорообразованием, биомасса ее падает, в то время как количество витамина в клетках, содержащихся в единице объема среды, остается почти без изменений. Следовательно, при лизисе клетки отдают витамин спорам, а так как масса спор значительно меньше массы клеток, что опять-таки споры являются более высококонцентрированным источником витамина, чем клетки.

На среде с пировиноградной кислотой, добавленной также в виде натриевой соли в количестве около 0,5% к среде основной фон + глюкоза (2%), к 72 час. до 70% клеток спорует, хотя лизис наступает несколько позже.

С наступлением лизиса витамин количественно сохраняется в спорах. Так, в 48-часовой культуре на 1 г клеток приходится 13 γ витамина В₁₂, в то время как в 144-часовой культуре на 1 г спор приходится 26 γ. Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

Время от начала опыта, час.	рН	Потреблено сахара, г/100 мл	Биомасса, г/100 мл	В ₁₂ , γ		Пировиноградная кисл., г/100 мл	Спорообразование.
				в клетках, содерж. в 100 мл среды	в 1 на клетку		
0	6,80	1,90				0,440	
48	6,48	1,80	0,506	6,6	13,04	0,048	—
144	7,19	1,90	0,245	6,4	26,12	0,050	Споры

Количественное сохранение витамина в спорах, очевидно, имеет определенный биологический смысл. Отмирающая материнская клетка передает весь или почти весь витамин, накопленный ею в процессе развития, споре, т. е. новой, дочерней клетке.

Из проведенной работы можно сделать следующие выводы.

На среде с глюкозой, добавленной в качестве единственного источника углерода к среде основного фона, развитие *Vac. megatherium* быстро прерывается из-за сильного подкисления среды. При подкислении среды до pH 4,5 наблюдается явление выхода большей части витамина В₁₂ из клеток в среду. Аналогичная культура с мелом дает значительно больший урожай клеток, однако общая продуктивность клеток не изменяется.

Соли органических кислот, добавленные в среду вместе с глюкозой, стабилизируют более благоприятный уровень рН и обеспечивают накопление значительной биомассы и витамина В₁₂ на объем культуральной жидкости.

На средах с добавлением молочной, пировиноградной или янтарной кислоты в количестве 0,5%, в виде солей, *Vac. megatherium* хорошо спорует. При наступлении лизиса культуры витамин В₁₂ количественно сохраняется в спорах. Споры являются более высококонцентрированным источником витамина, чем клетки.

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. В. Н. Шапошникову — научному руководителю данной работы.

Поступило
9 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Сборн. Витамин В₁₂ и его клиническое применение, 1956.
- ² R. West, Science, 7, 308 (1948).
- ³ D. Hendlin, M. H. Soars, J. Bacteriol., 62, 633 (1951).
- ⁴ E. R. Witkes, F. Gentile, L. Kelly, Z. Murphy, Canad. J. Bot., 32, № 4, 33 (1954).
- ⁵ J. A. Garibaldi, K. Ijichi, N. S. Snell, J. C. Lewis, Ind. and Eng. Chem., 45, 4, 838 (1953).
- ⁶ A. P. Levin, H. V. Funk, M. D. Tandler, Science, 120, № 3124, 784 (1954).
- ⁷ В. Г. Макаревич, Т. П. Верховцева, Т. Н. Назникова, Микробиология, 27, в. 1, 19 (1958).
- ⁸ A. Leviton, R. E. Hargrave, Ind. and Eng. Chem., 44, 11, 2651 (1952).
- ⁹ Е. И. Сурикова, Л. А. Попова, Микробиология, 26, в. 4, 432 (1957).
- ¹⁰ A. S. Nester, G. E. Ward, Ind. and Eng. Chem., 46, 2, 238 (1954).

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. А. СОЛОВЬЕВА

К ИЗУЧЕНИЮ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ
AGROPYRUM REPENS (L.) P. B.

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 5 VI 1958)

В 1955—1957 гг. на лугах и пахотных землях поймы Оки и Москвы-реки, в пределах Московской обл., нами проводилось изучение развития пырея ползучего — начиная от прорастания семян до вступления в фазу клонирования включительно. Сообщаемые далее сведения являются результатом этой работы.

Тип развития генеративных побегов пырея ползучего обычно озимый или дициклический (⁴, ⁷, ⁸), а созревание семян позднее, заканчивающееся в условиях Московской обл. лишь к середине сентября. Поэтому выпас и скашивание, как правило, предупреждают семенное возобновление пырея в ценозах поемных лугов даже там, где условия допускают появления всходов.

В отличие от луговых почв (⁶) под естественными фитоценозами — пахотные почвы при засорении корневищами пырея содержат также и некоторое количество его семян; на корневище пырея протяженностью 25 см приходится в почвенных пробах одна его зерновка (¹). В районе исследования на пахотных землях засорение пыреем в 1955—1957 гг. было сравнительно невелико. Однако и там все же происходит его семенное возобновление, в особенности вблизи таких источников засорения, как нарушенные местообитания. Лабораторная всхожесть семян пырея в указанные годы колебалась от 58 до 12%, что было связано с различиями в условиях формирования зерновок. Уже через год после сбора семян всхожесть сильно понижалась.

Прорастание семян пырея происходит преимущественно весной, но недружно, хотя имеются указания (⁵), что промораживание ускоряет их прорастание. Развитие проростков замедленное, кущение наступает лишь через 1 1/2—2 мес. после прорастания, когда развертывается 4—6-й лист. Первые побеги II порядка из пазух 1—3 двучленных листьев могут развиваться как по интравагинальному, так и по экстравагинальному типу (рис. 1), причем в последнем случае может образоваться корневищная часть длиной до 9 см, несущая 5—9 чешуйчатых листьев. В июле — августе развитие ювенильных растений затормаживается, в начале сентября возобновляется.

К концу первого вегетационного периода материнский удлиненный вегетативный побег образует до 9 развернутых листьев, из них 2—4 на узле кущения. Дочерние экстравагинальные побеги несут до 12 низовых листьев; интравагинальные — 2—3 листа переходного типа; те и другие побеги образуют не более 4—5 двучленных листьев, имея высоту 12—20 см. Экстравагинальные побеги III и IV порядков, если они образуются в первый год, могут иметь корневищную часть длиной 2—12 см и несут 3—18 чешуйчатых листьев. Длина корней не превышает 25 см.

К весне все надземные удлиненные междоузлия побегов отмирают. В конце апреля начинается ортотропный рост побегов. Рост корневищ

начинается несколько позднее, в мае — июне (рис. 2), но наиболее активно проходит в июле — августе. Корневища успевают к осени достичь в 5—10 раз большей длины, чем в первый год жизни растений, иногда 70 см. Количество узлов с низовыми листьями, однако, увеличивается не столь значительно, всего в 1,5—2 раза. Таким образом, возрастание длины корневищ достигается в основном удлинением междоузлий. Надземная часть экстравагинальных побегов, имеющих корневища или без него, высотой до 55 см, несет 2—3 переходных листа и до 12 двучленных, из которых на узле кушения находится 3—4 листа. Иногда развиваются генеративные побеги из числа перезимовавших. Как и в последующие годы жизни, начальные этапы формирования соцветия, начинающегося в апреле, могут проходить под водой. Интравагинальные побеги обычно вегетативные, более слабые, не выше 25 см. Всего в кусте второго года развивается не более 40—45 побегов не старше IV порядка.

На третий год в кусте пырея все еще сохраняют жизнеспособность подземные части побегов двух первых лет жизни. От узлов кушения в «старой»



Рис. 1. Однолетние кусты пырея ползучего к концу вегетационного периода. I — первый материнский побег, II u — интравагинальный, II э — экстравагинальный и II к — корневищный побег II порядка; м — мезокотиль, з — остаток зерновки, г. к — главный корень



Рис. 2. Состояние побегов возобновления в начале обсыхания луга сразу после спада воды (начало мая). I — материнский побег возобновления, II u — интравагинальный, II э — экстравагинальный, II к — корневищный побег II порядка

средней части куста еще могут появляться новые побеги, в том числе интравагинальные. Но они намного слабее развивающихся в молодой периферической части куста, где продолжает возрастать энергия побегообразования. Всего одновременно образуется 5—6 порядков побегов (до IX и X включительно). Общее число побегов во всем кусте колеблется от 60 до 200, а площадь, занимаемая кустом, может быть от 0,8 до 6 м². Побеги, имеющие корневищный этап развития, численно преобладают у пырея и на этот год (как и в течение всех лет жизни). Это происходит потому, что ветвление осуществляется не только от узла кушения, но и от корневищ, в год их образования и на следующий год. Корневища проходят в слое почвы глубиной до 25 см.

Средняя длина корневищ больше, чем в двухлетнем кусте, но максимальная — такая же. Среднее количество междоузлий также остается без изменений, но длина их обычно больше: в среднем 3,5 см, максимально 8 см.

Наиболее обильное надземное побегообразование происходит в том случае, если боковые оси зоны кушения корневищных побегов начали закладывать-ся в конце лета — осенью. Удлиненные вегетативные побеги, высотой до 60 см, несут 7—12 двучленных листьев, из которых 4—8 стеблевых. Генеративные озимые и дициклические побеги, высотой 50—90 см, несут 6—8 двучленных листьев, из которых 4—6 стеблевых. Узел кушения тех и других может дать 5—6 дочерних побегов. Если последние закладываются осенью, то в следующую вегетацию развиваются и внучатные побеги — так же как и в клоне.

Отмирание центральной части куста семенного происхождения и вступление в фазу клона происходит у пырея обычно на четвертый год жизни. Длительность жизни неповрежденных корневищ два-три года. Наиболее

быстро отмирают (¹, ³) корневища, расположенные в поверхностном слое почвы.

Литературные данные (⁴, ⁹) и собственные наблюдения показывают, что пырей относится к группе видов, хорошо выносящих поемность. Лишь иногда наблюдается вымокание зимующих укороченных побегов, но не корневищ. При обычной для данного района длительности затопления в 20—25 дней (апрель) связанные с этим сдвиги в ритме развития пырея незначительны. Годичные колебания ритма, отмеченные нами, больше, но и они были в пределах 10—14 дней, тогда как при более длительной поемности, например в низовьях Дона (⁴), размах колебаний составляет около месяца.

Побегообразование и ритм развития пырея наряду с другими вопросами вегетативного возобновления растений было рассмотрено И. Г. Серебряковым (⁷). Позднее близким кругом вопросов занимались Т. И. Серебрякова(⁸) и Е. Ф. Кошкина (⁴).

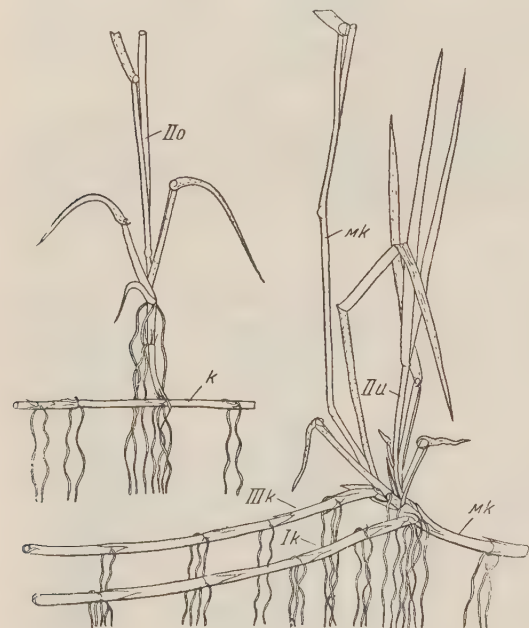


Рис. 3. Отклонения от обычного типа побегообразования. *II о* — дочерний ортотропный побег, развившийся от корневищного *к*; *II и* — дочерний интравагинальный побег, развившийся между двумя корневищами (*I к* и *III к*) от материнского корневищного *мк*

Зависимость продолжительности и характера развития дочерних побегов от их положения в зоне кушения и сроков начала их роста ранее отмечал А. Фолькерт (¹¹). Как показал И. Г. Серебряков, у корневищных злаков, в том числе и пырея ползучего, с положением в зоне кушения материнского побега связаны тип возобновления, длина плагиотропной части и продолжительность цикла развития дочерних побегов, и в конечном счете они зависят от стандартного состояния тканей. У исследованных нами пяти видов корневищных злаков — *Agropyrum repens* (L.) P. B., *Bromus inermis* Leyss., *Beckmannia eruciformis* (L.) Host., *Digraphis arundinaceae* (L.) Trin. и *Poa pratense* L. — наиболее твердо эта зависимость проявляется в отношении типа возобновления. Отклонение обычно связано с физиологической дорсо-вентральностью побегов, особенно отчетливо выступающей в плагиотропной части побега. При этом из почек верхней стороны развиваются ортотропные, а из почек нижней стороны — корневищные побеги. Наиболее часты эти отклонения у пырея, особенно у моло-

дых экземпляров. Если они не связаны с дорсо-вентральностью (рис. 3), то встречаются тогда, когда формирование зоны кущения происходит в течение двух вегетационных периодов. Несоответствие в сравнительном развитии побегов, заключающееся в более сильном развитии плагиотропной части верхнего побега сравнительно с нижним, довольно обычно у всех названных видов. Здесь возможны два случая. При одновременном развитии побегов, по-видимому, чаще решающими являются внутренние условия. При запоздании начала развития одного из последовательно расположенных дочерних побегов его плагиотропное развитие прерывается в конце вегетационного периода на более раннем этапе, а корневищная часть остается более короткой, так как начало новой вегетации означает переход к ортотропному росту (², ⁷, ¹⁰, ¹¹).

Как и у других корневищных злаков, у пырея побеги, проходящие корневищный этап развития, могут развиваться из пазухи листа любого типа. Последнее обстоятельство совершенно не отражается на ходе формирования побега и на длине плагиотропной части. Например, при семенном возобновлении побеги II порядка также могут быть корневищными, но предельная длина корневищ зависит и от мощности материнского побега, а так как материнский побег всегда слабее при семенном возобновлении, то и длина дочерних корневищ меньше, чем при вегетативном. Таким образом, на первом-втором году жизни куста пырея побеги возобновления имеют более сближенное расположение, чем в фазу клона. Эта черта более отчетлива у других вышеназванных корневищных злаков, которые в первые годы жизни могут давать формы, близкие к рыхлокустовым, лишь позднее переходя к развитию длиннокорневищных побегов.

Московский городской педагогический институт
им. В. П. Потемкина

Поступило
5 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Абрамчук, В. О. Витковский и др., Тр. АН БССР, в. 3 (1939).
² В. Р. Вильямс, Собр. соч., 4, 1949. ³ И. Г. Конуров, Докл. ВАСХНИЛ, в. 2 (1953). ⁴ Е. Ф. Кошкина, Уч. зап. МГПИ им. Потемкина 37, в. 2 (1954).
⁵ Л. В. Поленов, Характерные особенности прорастания семян сорных растений, 1948.
⁶ Т. А. Работнов, Сборн. работ по геоботанике, лесоведению, палеографии и флористике, посвящ. акад. В. Н. Сукачеву, 1956. ⁷ И. Г. Серебряков, Морфология вегетативных органов покрытосеменных, 1952. ⁸ Т. И. Серебрякова, Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина, 97, в. 3 (1956). ⁹ В. П. Струве, Изв. Гос. лугового инст., 10 (1927). ¹⁰ K. Goebel, Organographie der Pflanzen, 3, H. 1 (1932). ¹¹ A. Volkart, в кн. O. Kirschner, E. Loew, C. Schröder, Lebensgeschichte der Blütenpflanzen Mitteleuropas, 1, 2 Abt., Lief. 9, Gramineae, 1908.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. А. САТАРОВА

К ВОПРОСУ О ПРЕВРАЩЕНИИ ТИОМОЧЕВИНЫ, МЕЧЕННОЙ S^{35} ,
В КЛУБНЯХ КАРТОФЕЛЯ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 III 1958)

Вопросы механизма действия стимуляторов — веществ, в большинстве чуждых растениям и вводимых извне в небольших дозах, — изучались многочисленными исследователями при помощи самых разнообразных методов. В то же время механизм превращения самих стимуляторов оставался неясным.

Уже отдельные работы, проведенные для изучения превращения стимуляторов в растениях, показали, что введенные извне физиологически активные вещества типа α -нафтилуксусной кислоты, роданистого калия и др., включаются в общий обмен веществ в растениях, передвигаются с восходящим и нисходящим токами, накапливаются в наиболее молодых, интенсивно растущих органах — листьях и корнях и формирующихся плодах и семенах (1-4). Часть меченого углерода из α -нафтилуксусной кислоты выделялась с углекислотой дыхания (1).

В указанных исследованиях применялись вещества, меченные радиоактивными изотопами углерода, йода и серы.

Меченая сера S^{35} использовалась при изучении действия роданистого калия на картофельное растение при нарушении покоя клубней. При этом было установлено, что роданистый калий расщепляется и радиоактивная сера концентрируется в молодых, интенсивно растущих листьях. В клубни ее поступало сравнительно мало. В какие соединения входит S^{35} при превращениях роданистого калия, точно установить не удалось.

Ввиду более широкого применения в производственных условиях тиомочевины для нарушения покоя клубней, дальнейшие исследования были проведены с тиомочевинной, меченой S^{35} .

Растения обрабатывались тиомочевинной путем полива и опрыскивания (5); обработке подвергались также клубни (7).

Методика. Растения картофеля обрабатывались 2% раствором тиомочевины из расчета 200 мл на одно растение с содержанием радиоактивной серы 100 μ Си. Таким же раствором обрабатывались в течение 2 час. клубни, разрезанные продольно пополам для лучшего проникновения стимулятора.

Пробы брались через 1 и 5 суток после обработки. Счетчиком подсчитывалось число импульсов, выделяемых материалом (4 мг сухого вещества на диск), взятым из различных частей растений.

Для получения радиоавтографов с клубней картофеля последние резались на ломтики 1 мм толщиной и высушивались под прессом между листами фильтровальной бумаги, после чего также закладывались на рентгенопленку на 30 дней. Для получения ломтиков клубней определенной толщины была сконструирована (А. А. Коробкевич) специальная установка: клубень помещался в держатель, скрепленный с винтом, поворотом которого клубень передвигался на 1 мм, и ломтик отсекался ножом.

Обработанные клубни экстрагировались 80% спиртом 2 часа с целью извлечения аминокислот и получения хроматограмм. Хроматограммы проявлялись нингидрином и закладывались на 60 дней на рентгенопленку для получения радиоавтографов.

Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1—2.

Из табл. 1 видно, что при обработке растений путем полива наиболее высокое содержание S^{35} через сутки наблюдается в корнях, откуда она передвигается довольно быстро в листья, причем в листьях нижнего яруса содержание S^{35} сначала больше, чем в листьях верхнего яруса, а через 5 суток радиоактивность листьев верхнего яруса возрастает в два раза, тогда как в корнях она снижается. В клубнях радиоактивность значительно ниже, чем в других органах, и через 5 суток она еще снижается. При опрыскивании растений наиболее высокое содержание S^{35} через

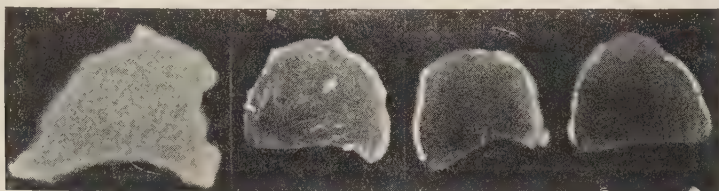


Рис. 1. Снижение радиоактивности кусочков клубня в зависимости от удаления от поверхности разреза (слева направо)

сутки наблюдается в листьях, причем уже в первые сутки отмечается передвижение ее с нисходящим током в корни. Через 5 суток увеличивается немного радиоактивность корней и почти в два раза возрастает радиоактивность стеблей и клубней, а в листьях радиоактивность резко падает, хотя и остается еще значительно более высокой, чем в остальных органах.

Эти данные показывают, что при расщеплении тиомочевина в растении меченая сера передвигается как с нисходящим, так и с восходящим током. Превращения и активизирующая роль тиомочевины, очевидно, связаны с ее способностью переходить в зольную форму с SH-группой. Интересно поэтому было проследить связь между обработкой тиомочевинной и содержанием аминокислот с сульфгидрильной группой, а также дипептида глутатиона. Исследования этого вопроса путем хроматографического анализа не дали отчетливых результатов ⁽⁶⁾. Поэтому особенно интересным было для расшифровки этого вопроса объединить метод радиоактивных изотопов с методом хроматографии.

С этой целью обработке подвергались резанные клубни, поглощающие обычно большое количество тиомочевины. Распределение S^{35} в клубнях после обработки показано в табл. 2. Наиболее высокое содержание меченой серы наблюдается через сутки в мякоти около поверхности среза, которая в основном и впитывает раствор. Передвижение ее по клубню протекает сравнительно медленно, тем не менее, через 5 суток радиоактивность верхушек и мякоти со стороны, противоположной срезу, значительно возрастает. После экстракции мякоти клубня спиртом в спиртовый экстракт переходит большое количество S^{35} , в то время как в мякоти ее остается значительно меньше. На рис. 1 можно видеть распределение S^{35} в клубне: по мере удаления от поверхности разреза радиоактивность в кусочках клубней снижается.

Спиртовой экстракт из клубней после соответствующей обработки ⁽⁶⁾ наносился на хроматограммы, и с хроматограмм были получены радиоавтографы. На рис. 2а представлены радиоавтографы с хроматограмм. При помощи этих радиоавтографов было обнаружено чрезвычайно высокое со-

Таблица 1

Распределение S^{35} в растении картофеля при обработке тиомочевинной, меченой радиоактивной серой

	Срок взятия пробы	Место исследования	Число импульсов в 1 мин. на 1 г сухого веса
Полив растений	Через 1 сутки	Корни	76800
		Стебли	6119
		Листья нижнего яруса	28674
		Листья верхнего яруса	18680
		Клубни	2525
	Через 5 суток	Корни	14970
		Стебли	19963
		Листья нижнего яруса	—
		Листья верхнего яруса	36575
		Клубни	1449
Опрыскивание растений	Через 1 сутки	Корни	27281
		Стебли	51544
		Листья нижнего яруса	131237
		Листья верхнего яруса	143987
		Клубни	едва превышает фон
	Через 5 суток	Корни	29521
		Стебли	11372
		Листья нижнего яруса	—
		Листья верхнего яруса	44383
		Клубни	2537

держание меченой серы в метионине и значительно более низкое ее содержание в полосах, соответствующих цистину, цистеину и глутатиону

Таблица 2

Распределение S^{35} в клубнях картофеля при обработке их тиомочевинной, меченой радиоактивной серой

	Срок взятия пробы	Место исследования	Число импульсов в 1 мин. на 1 г сухого веса
Клубни, обработанные разрезанными	Через 1 сутки	Середина поверхности среза	133250
		Верхушка	37531
		Мякоть со стороны, противоположной срезу	9293
	Через 5 суток	Середина поверхности среза	89325
		Верхушка	68702
		Мякоть со стороны, противоположной срезу	25296
Спиртовой экстракт из мякоти клубня			43300
	Мякоть клубня после экстракции		28750

Для лучшего разделения медленно идущих компонентов при второй разгонке время экспозиции было увеличено (рис. 2б), и метионин в этом случае ушел с фронтом растворителя.

Данные, полученные при помощи радиоавтографов с хроматограмм, были несколько неожиданными и чрезвычайно интересными. Они убедительно показали, что тиомочевина, включаясь в обмен, испытывает глубокие превращения. Эти превращения совершаются со значительной скоростью, так как через сутки меченая сера обнаружена в большом количестве в метионине. В соединениях спиртовой фракции, содержащих сульфгидрильную группу, содержание S^{35} сравнительно мало, но это, возможно, объясняется тем, что материал был подвергнут анализу только через 1 и 5 суток после обработки, а для того чтобы уловить изменения в этой фракции, надо было брать более короткие экспозиции. Полученные данные также подтверждают мнение Ракитина ⁽¹²⁾ о том, что чуждые растениям синтетические вещества подвергаются в растении детоксикации; тиомочевина относится, несомненно, к веществам, токсичным для растений, но, включаясь в обмен, она путем расщепления и ряда превращений переходит в метионин — аминокислоту, которая является важнейшим компонентом азотного обмена.

В ы в о д ы: 1. Метод меченых атомов весьма целесообразно применять для расшифровки вопросов, связанных с превращением стимуляторов в растениях.

2. При обработке растений путем полива и опрыскивания тиомочевинной, меченой S^{35} , тиомочевина расщепляется и меченая сера передвигается как с нисходящим, так и с восходящим токами, концентрируясь в более молодых листьях верхнего яруса. В клубни при обработке растений поступает незначительное количество S^{35} .

Рис. 2. Радиоавтографы с хроматограмм. а — S^{35} сосредоточена в основном в метионине; б — слабая радиоактивность полос, соответствующих цистину, цистеину и глутатиону



3. При обработке тиомочевинной разрезанных клубней последние поглощают значительное количество раствора по месту разреза, откуда S^{35} постепенно распределяется по мякоти клубня. В спиртовую фракцию из мякоти клубней переходит значительная часть радиоактивной серы.

4. Наиболее высокая радиоактивность во фракции аминокислот обнаружена в метионине и сравнительно незначительная радиоактивность соответствует цистину, цистеину и глутатиону.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
22 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Ракитин, А. В. Крылов, Физиол. раст., 1, № 2, 173 (1954).
- ² Р. Х. Турецкая, Изв. АН СССР, сер. биол., № 4, 35 (1954). ³ Р. Х. Турецкая, Физиол. раст., 4, в. 1, 44 (1957).
- ⁴ Н. А. Сатарова, К. С. Бокарев, Сборн. Памяти акад. Н. А. Максимова, 1957, стр. 166.
- ⁵ Н. А. Сатарова, Физиол. раст., 2, 3, 277 (1955).
- ⁶ Н. А. Сатарова, Физиол. раст., 2, 6, 529 (1955).
- ⁷ П. К. Шкварников, Тр. Крымск. фил. АН СССР, 1, 89 (1951).
- ⁸ Ю. В. Ракитин, Усп. совр. биол., 36, 3/6, 289 (1953).

С. А. ИВАНОВА

РОСТ ИНДУЦИРОВАННЫХ ОПУХОЛЕЙ СКЕЛЕТНЫХ ТКАНЕЙ КРЫС В УСЛОВИЯХ РАЗНОГО МИНЕРАЛЬНОГО ОБМЕНА

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 10 V 1958)

Известно, что в организме при D-авитаминозе происходит нарушение минерального обмена как фосфора, так и кальция. Д. И. Найдус⁽⁶⁾ отмечает, что соли калия повышают, а соли кальция понижают процент перевивных опухолей. Барелли⁽⁷⁾ и Каспари⁽⁹⁾ считают, что витамин D оказывает задерживающее влияние на образование и темпы роста перевивных опухолей. А. Г. Варшавский⁽²⁾ делает вывод, что рахитогенная диета, начатая за 24 дня до перевива саркомы Иенсена, вызывает у крыс задержку роста опухоли, а незначительный гипервитаминоз этот рост повышает. Ф. Бриккер и И. Я. Лазарис⁽¹⁾ отмечают, что у части мышей с трансплантацией карциномы Эрлиха при рахитогенной диете с витамином D со дня трансплантации наблюдалась задержка, а иногда и замедленный рост опухолей. В редких случаях опухоли не развивались совсем.

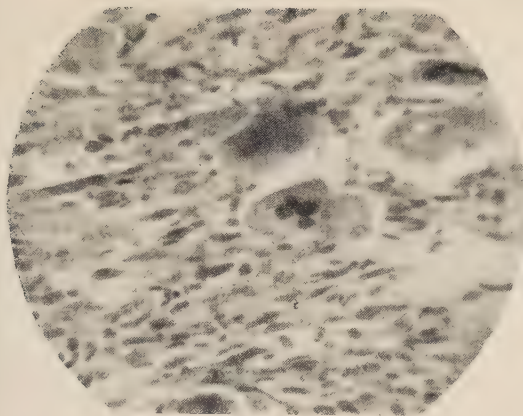
В литературе отмечается, что кальций задерживает рост опухолей. Катазе, Кавамура⁽¹²⁾ и другие инъецировали соли кальция в места пересадки опухолей и отмечали отсутствие их роста. Гольдфеде⁽¹⁰⁾ и Сугиура⁽¹³⁾ воздействовали на опухоли рет ос солями кальция и также отмечали отчетливое торможение роста опухолей.

Как видно из указанных работ, опыты с D-авитаминозными и гипервитаминозными животными проводились на перевивных и трансплантированных опухолях и отличаются противоречивыми результатами. Работ по индуцированным опухолям с влиянием D-авитаминоза и гипервитаминоза на развитие и рост опухолей в литературе нами не обнаружено.

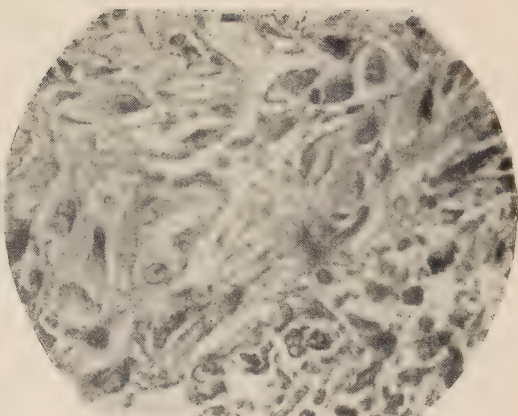
В настоящей работе мы исследовали рост и развитие экспериментально вызванных канцерогенным веществом остеогенных сарком у крыс, содержащихся как на нормальной, так и на рахитогенной диете с добавлением витамина D. Опыт состоял из двух серий: в I серии было 64, а во II серии 35 крыс. Все животные содержались в одинаковых световых и температурных условиях. Вес тела крыс в начале опыта был 40—45 г.

В I серии 35 крыс содержались на рахитогенной диете Шермана—Папенаймера № 84. Для компенсации недостатка комплекса витаминов В к этой диете добавлялось 5% сухих пивных дрожжей. Смесь приготавливалась в виде лепешек, высушенных в термостате при температуре 60°. Питьем служила дистиллированная вода. Рахитогенная диета давалась в избытке в течение 50 дней с начала опыта, после чего эти крысы переведены на нормальную диету. Контрольная группа в количестве 29 крыс получала нормальную диету в течение всего опыта. В период рахитогенной диеты в группе пало 12 крыс. У трех из них перед гибелью взяты задние конечности для гистологического исследования. С оставшихся живых 23 крыс были сняты рентгенограммы. Рентгенограммы, а также гистологическое изучение большеберцовой кости показали наличие рахита. Известно, что недостаток в диете витамина D задерживает эндохондральный процесс, в результате чего остается хрящ и не происходит нормальной кальцификации кости.

Гистологическое изучение препаратов показало, что у рахитичных животных остеобласты сохраняются без изменения и покрывают поверхность костных трабекул. В отличие от контроля трабекулы рахитичной кости состоят только из остеоидной ткани, в которой не происходит отложения солей кальция. Образующаяся остеоидная ткань не рассасывается, в связи



a



б

Рис. 1. Остеогенная саркома. *a* — видны клетки вытянутой веретенообразной формы разных размеров, а также гигантские клетки; ок. 10, об. 40 \times . *б* — видны клетки угловато-округлой формы с пузырьчатым ядром, напоминающие остеобласты. Ок. 15, об. 40 \times

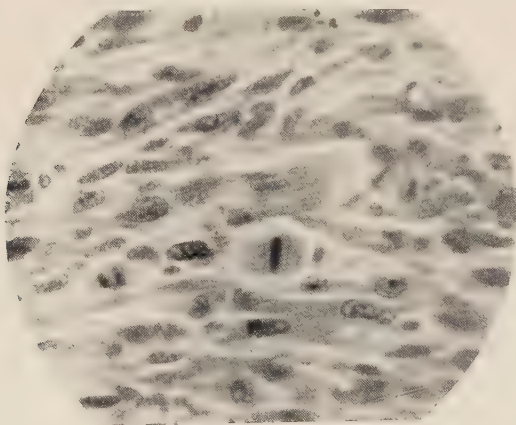


Рис. 2. Остеогенная саркома. Видны митозы.
Ок. 15, об. 40 \times

с чем ее масса достигает значительного объема. Остеокласты в этих костях встречаются в умеренном количестве. Процесс разрушения хряща, как это уже указывалось нами ⁽³⁾, а также и другими авторами, совершается весьма замедленным темпом, в связи с чем не только увеличена высота зоны эпифизарного хряща, но и сохраняются в участках кости островки хрящевой ткани, расположенные значительно ниже границы эпифиза.

Перечисленные данные убеждают в том, что отсутствие в организме витамина D не приводит его к гибели или к существенным изменениям клеточных элементов, участвующих в образовании остеонидной ткани, которая, однако, теряет способность кальцифицироваться. После снятия рентгенограмм были произведены операции введения крысам в костный мозг tibia blastomогенного вещества (9,10-диметил-1,2-бензантрацен)— в среднем 1—2 мг в зависимости от веса тела животного. Вес тела подопытных животных в день операции колебался в пределах 90—110 г, контрольных 130—150 г. Операция наложения трепанационного отверстия в проксимальный метафиз правой большеберцовой кости производилась в асептических условиях пометоду Н. А. Кроткиной и М. А. Ачкасовой ⁽⁴⁾. В это отверстие вводились заранее приготовленные парафиновые пилюли с blastomогенным веществом. Пилюли проталкивались в костномозговой канал, и трепанационное отверстие пломбировалось чистым парафином.

Оперированные крысы раз в 10 дней тщательно осматривались для выявления клинических опухолей.

Результаты наблюдений по I серии исследования сведены в табл. 1.

Таблица 1

	Опериро- ванных	Без опухо- лей	С опухо- лями	Сроки обнаруж. опухолей (мес.)													
				3,5	4	5	5,5	5	6,5	7,5	8	8,5	9	10	11	13,5	18
Число жи- вотных:																	
Опыт	23	11	12	1	1	2	1	2	—	—	1	2	1	—	1	—	—
Контроль	29	14	15	—	—	1	2	1	3	2	—	1	1	1	1	1	1

Как видно из табл. 1, латентный период опухолей у крыс колебался в опытной группе в пределах от 3,5 до 11 мес., в контрольной от 5 до 18 мес.

Все 35 крыс II серии в течение 40 дней содержались на такой же рахитогенной диете, как и крысы I серии. С первого же дня кормления крысы были разделены на опытную (19 крыс) и контрольную (16 крыс) группы. Контрольная группа получала дополнительно витамин D (препарат витамин D₂ 300 и. е. в день) в течение 60 дней, т. е. еще 20 дней после прекращения рахитогенной диеты. Во время рахитогенной диеты из 35 крыс пало 12 (7 в опыте и 5 в контроле). Со всех оставшихся подопытных и контрольных крыс были сняты рентгенограммы через месяц содержания на рахитогенной диете. Рентгенограммы показали наличие рахита у животных, не получавших витамина D. В контрольной группе, получавшей витамин D, рахита не наблюдалось. Все крысы II серии прооперированы по

Таблица 2

	Оперированных	Без опухолей	С опухолями	Сроки обнаруж. опухолей (мес.)							
				3,5	4	4,5	6	7	10	12	14
Число животных:											
Опыт	12	5	7	1	1	2	2	—	—	—	1
Контроль	11	6	5	—	—	—	1	1	2	1	—

той же методике, как и крысы I серии. Вес тела животных в день операции был в опытной группе 80—100 г, в контрольной 90—110 г.

Результаты наблюдений по II серии исследования сведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, латентный период опухолей у крыс II серии колеблется в подопытной группе в пределах от 3,5 до 6 мес., и только у одного животного он отклонился до 14 мес. В контрольной группе он был в преде-

лах от 6 до 12 мес. В подопытной группе начало возникновения опухолей раньше и период их образования короче. В контрольной группе начало возникновения опухолей позднее и период их образования длительнее.

Перед забоем со всех животных с опухолью снимались рентгенограммы. Правая tibia с опухолью фиксировалась для гистологического исследования 10% формалином, по Гелли, а кусочки с разных мест опухоли по Шабашу, в 80 и 96° спирте и в формол-кальциевом фиксаторе. С каждой опухоли приготавливались гистотопографические срезы, а также срезы с разных мест опухоли. Срезы окрашивались железным гематоксилином по Гейденгау, гематоксилином Караччи с докрас-

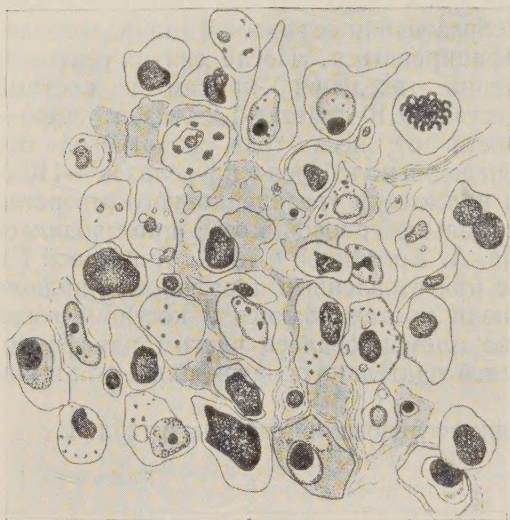


Рис. 3. Остеогенная саркома. Клеточный полиморфизм. Видны гипертрофированные ядрышки. Рис. с аппаратом Аббе, Ок. 10, об. 90 ×

кой эозином, азановым методом по Гейденгау, по Маллори, по Ван-Гизону, по Фельгену, по Браше. На жира срезы окрашивались суданом III и суданом черным; на аргирофильные волокна — по Футу; щелочная фосфатаза определялась по методу Гомори.

Опухоли имели четкую капсулу. Цвет опухоли при разрезе беловатосерый и беловато-розовый с бурыми участками. Консистенция опухоли в разных участках опухоли различная — от мягкой фиброзной ткани до плотной и очень твердой. Опухоли достигали в диаметре 4,5—5 см. У некоторых более поздних опухолей наблюдались на поверхности некрозы. Оболочка состояла из коллагеновых волокон различной толщины и прослоек рыхлой соединительной ткани.

Рентгенограммы показали хорошо выраженное трепанационное отверстие и участки деструктивных и склеротических изменений в проксимальном отделе большеберцовой кости. Иногда эти изменения захватывали не только проксимальный отдел tibia, но и распространялись к дистальному концу по всей ее длине.

При микроскопическом исследовании отмечено, что полученные опухоли располагались в месте произведенной трепанации. Большинство опухолей оказалось остеогенными саркомами с разнообразными клеточными элементами и разным количеством основного вещества.

Клеточный состав отличается полиморфизмом. Имеются клетки веретенообразной формы разных размеров (рис. 1а), округлой формы с крупными темными ядрами. Мелкие клетки с темными и светлыми ядрами. Клетки угловато-округлой формы с базофильной цитоплазмой и светлым пузырьчатым ядром. Эти клетки напоминают остеобласты (рис. 1б). Ядрышки в некоторых клетках гипертрофированные (рис. 3). Гигантские клетки встречаются во многих опухолях. Ядер в этих клетках от двух и более, иног-

да в цитоплазме гигантских клеток заметны вакуоли. В зоне роста опухоли встречаются митозы (рис. 2).

Основное вещество в виде тонких и толстых коллагеновых волокон располагается беспорядочно, отдельные глыбки также хорошо заметны. Аргирофильные волокна имеют вид пышной сеточки. Как пенистое, так и гомогенное вещество располагается между клетками, а иногда в гомогенном веществе можно видеть замурованные клетки.

В отдельных участках опухоли видны клетки, похожие на хрящевые. В некоторых опухолях имеются гигантклеточные разрастания. Кровеносные сосуды располагаются больше по периферии. Иногда кровяные клетки видны и вне кровеносных сосудов. Обычно остеогенные саркомы содержат хондробластические, остеобластические и остеолитические элементы, выраженные в разной степени⁽⁸⁾.

Процесс разрушения кости идет как в поперечном, так и в продольном ее направлении. Разрушая кость, опухолевая масса выходит за ее пределы, оттесняя мягкие ткани.

Растворение кости происходит путем лакунарного рассасывания

остеокластами. Остеокласты возникают в связи с появлением дегенеративных участков ткани^(7, 4). Реактивная и опухолевая костная ткани нами наблюдались во многих опухолях. Реактивная ткань разрасталась на эндосте, на кортикальном слое возле опухолевых клеток (периостальная реакция). Реактивная ткань отличалась высоко дифференцированным строением, свойственным нормальной костной ткани. Опухолевая костная ткань имела костные балочки атипичные, уродливые, с небольшим количеством клеток (рис. 4).

Результаты исследования показывают, что 1) при введении в костный мозг крыс канцерогенного вещества (9,10-диметила-1,2-бензантрацена) в большинстве случаев образуются остеогенные саркомы; 2) у животных, содержащихся на рахитогенной диете, латентный период индуцированных опухолей ускоряется по сравнению с животными, получавшими витамин Д.

Недостаток кальция в кости, по-видимому, вызывает замедление дифференцировки скелетных тканей, в силу чего у рахитичных животных возникает ускорение малигнизации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Бриккер, И. Я. Лазарис, *Вопр. онкол.*, 4, №№ 3—4 (1931). ² А. Г. Варшавский, *Арх. патол. анат. и патол. физиол.*, 3, в. 5, 107 (1937). ³ С. А. Иванова, *ДАН*, 27, № 3, 291 (1940). ⁴ С. А. Иванова, *Изв. АН СССР, сер. биол.*, № 1—2, 151 (1942). ⁵ Н. А. Кроткина, М. А. Ачкасова, *Арх. патол.*, 8, в. 3, 27 (1946). ⁶ Д. И. Найдус, *Мед. журн. БССР*, №№ 9—10, 93 (1940). ⁷ А. Н. Студитский, *ДАН*, 2, № 7, 329 (1936). ⁸ Л. А. Черкасский, *Вопр. онкол.*, 1, 16 (1955). ⁹ L. Barelli, *Zs. f. Krebsf.*, 29, H. 4—6 (1929). ¹⁰ A. Goldfeder, *Zs. f. Krebsf.*, 27, H. 6 (1928). ¹¹ Caspari, *Arb. Staatsinst. f. Exp. Therap.*, H. 27 (1933). ¹² Katsaze, Kavatara, *Japan. Ges.* (1920). ¹³ Sugiura, Benedict, *J. Canc. Res.*, 14 (1930).



Рис. 4. Остеогенная саркома. Среди опухолевых клеток видны атипичные, уродливые балочки с небольшим количеством клеток. Рис. с аппаратом Аббе. Ок. 15, об. 8 ×

**ОТКРЫТ ПРИЕМ ПОДПИСКИ НА 1959 год
НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР**

Названия журналов	Количество номеров в год	Подписная цена		Название журналов	Количество номеров в год	Подписная цена	
		годовая	полу- довая			годовая	полу- довая
Общеакадемические журналы				Успехи математических наук	6	96	48
Вестник Академии наук СССР	12	96	48	Успехи физических наук	12	144	72
Доклады Академии наук СССР (без папок) . . .	36	518—40	259—20	Физика металлов и металловедение	6	150	75
Доклады Академии наук СССР (с 6 коленчатыми папками с тиснением)	36	542—40	271—20	Химические науки			
Известия Карельского и Кольского филиалов АН СССР	4	28	14	Геохимия	8	72	36
Известия Сибирского отделения АН СССР	12	84	42	Журнал аналитической химии	6	72	36
Природа	12	84	42	Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	72	36
Физико-математические науки				Журнал неорганической химии	12	270	135
Акустический журнал	4	48	24	Журнал общей химии	12	330	165
Астрономический журнал	6	99	49—50	Журнал прикладной химии	12	225	112—
Атомная энергия	12	96	48	Журнал физической химии	12	270	135
Атомная энергия (с 6 приложениями) . . .	12	144	72	Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	12	180	90
Журнал технической физики	12	126	63	Коллоидный журнал	6	72	36
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	288	144	Успехи химии	12	96	48
Известия Академии наук СССР, серия геофизическая	12	126	63	Геолого-географические науки			
Известия Академии наук СССР, серия математическая	6	90	45	Записки Всесоюзного минералогического общества	6	72	36
Известия Академии наук СССР, серия физическая	12	144	72	Известия Академии наук СССР, серия географическая	6	90	45
Кристаллография	6	90	45	Известия Академии наук СССР, серия геологическая	12	144	72
Математический сборник	12	144	72	Известия Всесоюзного географического общества	6	54	27
Оптика и спектроскопия	12	162	81	Биологические науки			
Приборы и техника эксперимента	6	90	45	Биофизика	6	72	36
Радиотехника и электроника	12	165	82—50	Биохимия	6	108	54
Теория вероятностей и ее применения	4	45	22—50	Ботанический журнал	12	180	90
				Журнал высшей нервной деятельности им. И. П. Павлова	6	90	45
				Журнал общей биологии	6	45	22—